N° d'ordre : 387

N° d'enregistrement au C.N.R.S. :
A.O. 8014

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Rolland BOURHIS

Licencié ès-Sciences physiques
Ingénieur-Chimiste E.N.S.C.B.

Action des trialkylsilanes sur les aldéhydes en présence de catalyseurs au nickel

Soutenue le 31 mars 1973, devant la Commission d'examen :

MM. R. CALAS, Doyen honoraire ..... *Président*

P. CADIOT, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, E.N.S.C.P. ..... *Examinateurs*

É. FRAINNET, Professeur .....

— 1973 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547309_0014

N° d'ordre : 387

N° d'enregistrement au C.N.R.S. :
A.O. 8014

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Rolland BOURHIS

Licencié ès-Sciences physiques
Ingénieur-Chimiste E.N.S.C.B.

Action des trialkylsilanes sur les aldéhydes en présence de catalyseurs au nickel

Soutenue le 31 mars 1973, devant la Commission d'examen :

MM. R. CALAS, Doyen honoraire ..... *Président*

P. CADIOT, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, E.N.S.C.P. ..... *Examinateurs*

É. FRAINNET, Professeur .....

— 1973 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MA FILLE

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

A Monsieur le Professeur R. CALAS
Doyen honoraire
de la Faculté des Sciences de Bordeaux
Professeur à l'Université de Bordeaux I

A Monsieur É. FRAINNET
Professeur
à l'Université de Bordeaux I

Ces recherches ont été réalisées au laboratoire de chimie organique de l'Université de Bordeaux I.

Après m'avoir donné le goût de la chimie organique par son enseignement, Monsieur le Doyen R. CALAS m'a toujours encouragé et conseillé au cours de ce travail et il me fait le grand honneur de bien vouloir présider mon Jury de Thèse.

Monsieur le Professeur É. FRAINNET a eu la charge de m'initier à la recherche et n'a cessé de me prodiguer des conseils tout au long de ce travail. Je tiens à l'assurer de ma sincère reconnaissance tant pour son aide bienveillante que pour les marques de confiance et d'amitié qu'il m'a toujours témoignées.

Monsieur le Professeur P. CADIOT de la Faculté des Sciences de Paris E.N.S.C.P. , a parrainé mes recherches au Centre National de la Recherche Scientifique et a accepté de participer à mon Jury de Thèse, je tiens à lui exprimer mes plus profonds remerciements.

Je voudrais remercier également Monsieur le Doyen J.VALADE ainsi que Messieurs les Professeurs R. LALANDE et H. BOUAS-LAURENT pour les témoignages de sympathie qu'ils m'ont toujours manifestés.

Je ne saurais enfin oublier Madame F. MOULINES, Monsieur N. DUFFAUT qui m'ont toujours aidé par leurs conseils et leurs encouragements ainsi que tous mes camarades de Laboratoire qui m'ont fait profiter de leur expérience et m'ont apporté leur concours dans les domaines qui leur étaient propres, en particulier Mademoiselle F. DABESCAT, ainsi que Messieurs P. GERVAL, P. BOURGEOIS, P. CAZEAU, J. DÉDIER, J. DUNOGUÈS et M. PAUL. Leur présence et

leur amitié m'ont été d'un précieux secours.

Je tiens aussi à remercier tout le personnel technique pour l'aide dont il m'a fait bénéficier tout au long de ce travail notamment Madame F. LLONCH et Messieurs B. BARBE et G. BELLERA.

Je remercie également Mademoiselle F. NOUVEL, Mesdames M.V. FAURE et DUPUY, Messieurs R. JAOUEN, R. LESSARD pour leur efficacité et leur gentillesse lors de la réalisation pratique de ce mémoire.

ACTION DES TRIALKYLSILANES SUR LES ALDEHYDES EN PRESENCE DE CATALYSEURS AU NICKEL

INTRODUCTION

Les silanes du type $HSi\Sigma_3$ sont capables de donner, en présence de réactifs antagonistes, des réactions variées. La liaison Si-H réagit avec divers éléments et sur de nombreux groupements fonctionnels en conduisant à des dérivés de substitution (a), d'insertion (b) ou d'addition (c) :

$$\geq Si\text{-}H + X\text{-}Y \longrightarrow \geq Si\text{-}X + Y\text{-}H \qquad (a)$$

$$\geq Si\text{-}H + -Z- \longrightarrow \geq Si\text{-}Z\text{-}H \qquad (b)$$

$$\geq Si\text{-}H + U\text{-}V \longrightarrow \geq Si\text{-}U\text{-}V\text{-}H \qquad (c)$$

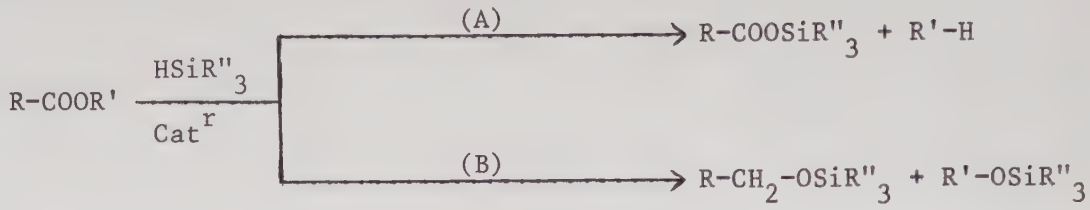
Dans notre laboratoire, au cours de ces dernières années,de nombreux résultats ont été obtenus en ce qui concerne l'action des hydrogénosilanes sur différents composés organiques fonctionnels.

Il avait,tout d'abord, été constaté que, parmi différents catalyseurs essayés, le chlorure de zinc était particulièrement actif pour effectuer, avec les trialkylsilanes, la scission des acétals (1), l'addition sur le groupe carbonyle des cétones (2) ainsi que diverses réactions avec des fonctions variées : nitrile (3) (4), amide (5), iminoéther (6), imine (6), lactone (7), lactame (8), ester (9) (10), halogénure d'acide (11), et anhydride d'acide (12).

Des travaux plus récents nous ont amenés à utiliser des catalyseurs métalliques résultant de l'action de trialkylsilanes ou de disilanes sur des sels métalliques ; il a surtout été étudié l'influence de catalyseurs obtenus ainsi à partir de chlorure et sulfure de nickel sur le comportement des trial-

kylsilanes vis à vis de diverses fonctions.

Par exemple, l'action de $HSiR''_3$ sur les esters (10) (13), réalisée en présence de ces catalyseurs au nickel, conduit à des résultats différents de ceux observés avec le chlorure de zinc :



Par chauffage d'un mélange d'ester et de trialkylsilane, en présence de chlorure de zinc, on a en général l'évolution (B) qui entraîne la réduction de la fonction ester avec formation de deux alcoxysilanes ; avec les catalyseurs au nickel, par contre, l'orientation (A) est préférentielle. Ce type de réaction selon (A) a pu être appliqué aux lactones, toujours en opérant avec les catalyseurs au nickel (14).

Les évolutions observées lors des réactions des trialkylsilanes sur les chlorures et anhydrides d'acides présentent aussi des différences selon que la catalyse s'effectue par le chlorure de zinc ou par ces catalyseurs au nickel.

L'étude des réactions des silanes sur les dérivés carbonylés, en présence de ces mêmes catalyseurs, a été envisagée, et, dans les pages qui vont suivre, nous allons exposer notre travail qui concerne plus précisément l'action des trialkylsilanes sur les aldéhydes.

Notre exposé sera divisé de la façon suivante :

PREMIERE PARTIE

TECHNIQUES GENERALES ET MATIERES PREMIERES

Chapitre Premier : Techniques d'identification
Chapitre II : Matières premières
Chapitre III : Préparation des différents catalyseurs.

DEUXIEME PARTIE

ACTION DES TRIALKYLSILANES SUR LES ALDEHYDES

Chapitre Premier : Réactions des trialkylsilanes sur les aldéhydes aliphatiques, catalysées par Ni/SiH, en l'absence de solvant.

Chapitre II : Réactions des trialkylhydrogénosilanes sur les aldéhydes aliphatiques en présence de différents catalyseurs.

Chapitre III : Réactions des trialkylsilanes avec les aldéhydes aromatiques, en présence de catalyseurs au nickel.

Chapitre IV : Action d'hydrogénosilanes sur des aldéhydes éthyléniques, en présence de catalyseurs au nickel.

Chapitre V : Action du triéthylsilane sur divers aldéhydes fonctionnels, en présence de catalyseurs au nickel.

Chapitre VI : Isomérisation de composés de type allyloxysilanes en énoxysilanes sur catalyseurs métalliques.

A B R E V I A T I O N S E M P L O Y E E S

Afin de faciliter l'impression de ce travail, nous avons employé les abréviations suivantes :

Me	:	groupe méthyle
Et	:	groupe éthyle
Pr	:	groupe n-propyle
iPr	:	groupe i-propyle
Bu	:	groupe n-butyle
iBu	:	groupe i-butyle
Pent	:	groupe n-pentyle
iPent	:	groupe i-pentyle
Hex	:	groupe n-hexyle
Hept	:	groupe n-heptyle
Oct	:	groupe n-octyle
Ph	:	groupe phényle
APTS	:	acide para toluène sulfonique
DMSO	:	diméthylsulfoxide
HMPT	:	hexaméthylphosphotriamide
THF	:	tétrahydrofuranne
C.P.V.	:	chromatographie en phase vapeur
I.R.	:	infrarouge
Rdt.	:	rendement
R.M.	:	réfraction moléculaire
R.M.N.	:	résonance magnétique nucléaire
U.V.	:	ultraviolet

PREMIERE PARTIE

TECHNIQUES GENERALES

PREPARATION DE MATIERES PREMIERES ET DES

DIFFERENTS CATALYSEURS

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUES D'IDENTIFICATION

A) DOSAGE DES ELEMENTS

1°) Silicium :

Le dosage du silicium dans ses combinaisons organiques est basé sur l'oxydation du métal à l'état de silice SiO_2. La méthode de dosage que nous avons utilisée est celle décrite par BYGDEN (15) : l'oxydation du composé organosilicique est effectuée par l'acide sulfurique concentré en présence d'une goutte de mercure comme catalyseur. La silice formée est pesée après calcination.

2°) Chlore :

Les composés organosiliciés halogénés directement sur le silicium sont traités par une solution de soude N/2 durant 30 minutes ; après passage en milieu nitrique, la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD permet d'évaluer la teneur en halogène.

Pour les autres types d'halogénures, nous avons utilisé soit la méthode à l'alcoolate de STEPANOW-BACON (81), soit la fusion alcaline oxydante selon PARR-WURZSCHMITT (81).

3°) Autres Eléments :

Le carbone, l'hydrogène et l'azote ont été dosés par le laboratoire de microanalyse du Centre National de la Recherche Scientifique.

B) CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES

1°) Réfraction Moléculaire :

Les densités et les indices de réfraction ont été mesurés à 20°C. Pour les réfractions moléculaires, nous avons utilisé l'additivité des modules de liaisons. Les valeurs des modules ont été empruntées à K.G.DENBIGH (16) pour les liaisons purement organiques et à E. WARRICK pour les composés organosiliciés (17).

Nous avons rassemblé, dans le tableau I, les valeurs les plus fréquemment utilisées :

TABLEAU I

REFRACTIONS DE LIAISON

Liaison	Module$_{-1}$ ml. mole	Liaison	Module$_{-1}$ ml. mole
C - H	1,69	Si - H	3,20
O - H	1,73	Si - O	1,75
N - H	1,81	Si - C_{al}	2,50
C_{al} - C_{al}	1,25	Si - C_{ar}	2,56
C_{ar} - C_{ar}	2,73	Si - Cl	7,20
C - N	1,54	Si - Si	5,65
C - O	1,51		
C - Cl	6,53		
C = O	3,38		
C = N	3,76		
C = C	4,16		

2°) *Masse Moléculaire* :

Pour la détermination des masses moléculaires, nous avons employé les méthodes de cryométrie ou d'ébulliométrie dans le benzène, dont les constantes ont été déterminées par référence avec des produits très purs. Les appareils utilisés ont été ceux de BECKMANN (82) pour la cryométrie et de SWIETOSLAWSKI (83) pour l'ébulliométrie.

3°) *Chromatographie en phase gazeuse* :

Cette technique a été utilisée soit comme moyen d'identification des produits synthétisés (par référence à des composés de structure connue), soit comme critère de pureté, soit comme méthode d'établissement des bilans réactionnels. Lorsque nous avons dû établir de façon précise ces bilans, nous avons appliqué la méthode des mélanges étalons. La précision des dosages effectués de cette manière est de l'ordre de ± 3 %.

Nous avons eu recours à la chromatographie préparative en phase gazeuse pour des purifications délicates par les voies classiques. La nature des colonnes et du gaz vecteur, les conditions de pression et de température sont précisées dans l'exposé. Les différents appareils utilisés ont été mentionnés dans le tableau II, et leurs caractéristiques principales indiquées.

TABLEAU II

CARACTERISTIQUES DES CHROMATOGRAPHES UTILISES

Marque	Usage	Colonnes	Gaz vecteur	Détection
Griffin & George Mark IIB	Analytique	d = 0,75 cm l = 2 m	Azote	Catharomètre
Perkin-Elmer 154 D	"	d = 0,50 cm l = 2 m	Hélium	"
Hewlett-Packard FM 810 R 12	"	d = 0,60 cm l = 2 m	"	"
Hewlett-Packard FM 5750	"	d = 0,60 cm l = 2 m	"	"
Carlo-Erba Fractovap P	Préparatif	d = 2,50 cm l = 2 m	"	"

4°) *Spectrographie infrarouge*

Les spectres de routine ont été effectués au moyen des spectrographes Perkin-Elmer modèle 137 (à prisme NaCl, 4000 à 650 cm^{-1}) ou modèle 457 (à réseaux, 4000 à 250 cm^{-1}). Pour les déterminations plus précises, nous avons disposé d'un spectrographe Perkin-Elmer modèle 225 (à réseaux, 4000 à 200 cm^{-1}).

Les spectres ont été réalisés soit en film entre deux plaques de chlorure de sodium, soit en solution à 0,03-0,1 mole/litre dans divers solvants (CCl_4, CS_2, etc.) dans une cellule à épaisseur variable, soit en présence de nujol ou de bromure de potassium (concentration 1 % environ).

5°) Spectrographie R.M.N. :

L'appareil que nous avons utilisé est un Varian A60. Les spectres ont été enregistrés en solution soit dans le tétrachlorure de carbone, soit dans le chloroforme deutérié, avec le tétraméthylsilane comme référence interne.

C H A P I T R E II

MATIERES PREMIERES

A) SILANES DE LA FORME R_3SiH et $R_2R'SiH$

Dans ce travail, nous avons été amenés à utiliser différents silanes du type R_3SiH (R = groupe alkyle ou phényle). Ceux-ci sont préparés, au laboratoire, par action de dérivés organomagnésiens mixtes sur le trichlorosilane :

$$HSiCl_3 + {}_3RMgX \longrightarrow HSiR_3 + {}_3MgXCl$$

Ainsi pour la préparation des triéthyl-, tripropyl-, tributyl-, et triphénylsilanes, nous avons utilisé la méthode préconisée par F.C. WHITMORE, E.W. PIETRUSKA et L.H. SOMMER (18) légèrement modifiée de façon à la rendre plus rapide, tout en ayant des rendements supérieurs ou au moins égaux à ceux annoncés par ces auteurs.

Le trichlorosilane utilisé a été obtenu sensiblement pur par rectification (Eb_{760} = 32°C), à l'aide d'une colonne efficace, d'un mélange riche en celui-ci, livré par l'industrie.

1°) *Triéthylsilane* :

Nous avons fait réagir le trichlorosilane sur un plus grand excès de bromure d'éthylmagnésium que dans la méthode citée (4) ; pour une mole de trichlorosilane, nous avons utilisé quatre moles de dérivé organomagnésien mixte. Un chauffage de cinq à six heures est alors suffisant. On laisse reposer une nuit, puis on hydrolyse avec un léger excès d'une solution à 10 % d'acide sulfurique ; de l'eau est ajoutée de façon à obtenir deux phases limpides. Après décantation, la couche aqueuse est extraite à l'éther. On réunit les solutions éthérées et on lave jusqu'à neutralité. La solution éthérée obtenue est séchée sur sulfate de sodium anhydre, puis elle est distillée au moyen d'une colonne à hélice de 1,50 m de hauteur. On obtient ainsi le triéthylsilane avec un rendement de l'ordre de 80 %.

2°) *Tripropylsilane, Tributylsilane, Triphénylsilane* :

Pour préparer ces composés, nous avons suivi le même mode opératoire que précédemment. Nous les avons isolés avec des rendements respectifs de 70, 65 et 65 %

3°) *Autres silanes* :

Pour l'obtention des silanes de formule $HSiR_2R'$, nous avons dû opérer, de façon analogue, en deux étapes : d'abord préparation de HR_2SiCl ou de $HR'SiCl_2$ puis formation de $HSiR_2R'$. Dans plusieurs cas, la première étape a été évitée, l'industrie ayant pu nous procurer les composés de formule HR_2SiCl ou $HR'SiCl_2$.

Quant au silane $(HSiMe_2)_2O$, il nous a été livré par l'industrie.

Dans le tableau III, nous indiquons les caractéristiques physiques des différents monohydrogénosilanes utilisés.

B) MONOHALOGENOSILANES

Ces halogénosilanes nous ont servi à préparer certains composés de référence. Différentes méthodes permettent de les obtenir avec de bons rendements à partir des monohydrogénosilanes correspondants ; nous citerons en particulier les préparations de chlorosilanes par :

TABLEAU III

HYDROGENOSILANES : CARACTERISTIQUES PHYSIQUES

Silane	E ou F(°C)	n_D^{20}	d_4^{20}	Ref.
$HSiEt_3$	E_{760}=107-8	1,4119	0,732	124
$HSiPr_3$	E_{760}=170	1,4309	0,773	125, 126
$HSiBu_3$	E_5=88	1,4378	0,780	124
$HSiPh_3$	E_1=151 F=41			
$HSiMeEt_2$	E_{760}=78	1,3978	0,704	121,130,131
$HSiMe(iPr)_2$	E_{760}=122	1,4158	0,734	132
$HSiMePh_2$	E_1=99	1,5693	0,995	133, 134
$HSiMe_2Ph$	E_{760}=158	1,4986	0,891	135
$(HSiMe_2)_2O$	E_{760}=73-4	1,3691	0,759	136, 137

- Action du chlorure de sulfuryle sur les monohydrogénosilanes en présence de chlorure de zinc ; dès la fin de l'addition de SO_2Cl_2

on chauffe durant quatre heures, au reflux de SO_2Cl_2 (19). Le rendement est de l'ordre de 70-75 %.

$$HSiR_3 + SO_2Cl_2 \xrightarrow{ZnCl_2} R_3Si\text{-}Cl + SO_2 + HCl$$

- Réaction des hydrogénosilanes sur le tétrachlorure de carbone selon la méthode de J.D. CITRON et coll.(20), employant comme catalyseur le charbon palladié (Rdt : 85-90 %). Par cette méthode on obtient plus facilement un produit pur.

$$CCl_4 + HSiR_3 \xrightarrow{Pd/C\ 10\ \%} R_3SiCl + (CH_4 + H_2 + C_nH_{2n+2})$$

C) ALCOXYTRIALKYLSILANES

Nous avons été amenés à synthétiser, comme produits de référence, plusieurs alcoxytrialkylsilanes, essentiellement selon deux méthodes :

- DOLGOV, KHARITONOV et VORONKOV(21) portent à 130-140°C un mélange de l'alcool et de l'hydrogénosilane considérés, en présence de faibles quantités de métal alcalin (sodium ou potassium). Au bout de quelques heures, on obtient le dégagement d'hydrogène attendu ; l'alcoxysilane est alors isolé par distillation avec un bon rendement (de 50 à 95 % selon l'alcool et le silane).

$$R - OH + H - SiR'_3 \xrightarrow{Na\ ou\ K} R - OSiR'_3 + H_2$$

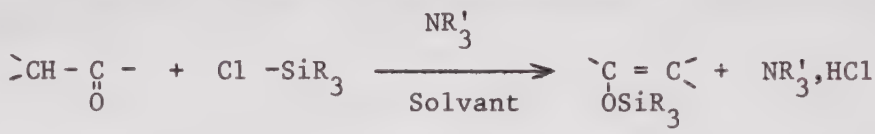
- SAUER(22) fait réagir le chlorosilane correspondant sur l'alcool envisagé, en solution dans l'éther, en présence d'un excès d'amine tertiaire (Rdt : 60 à 80 %) :

$$R - OH + Cl - SiR'_3 \xrightarrow{NR''_3} R - OSiR'_3 + NR''_3,HCl$$

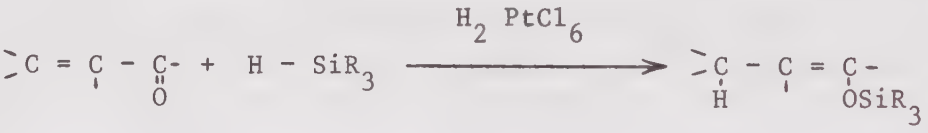
D) ENOXYSILANES

Différents énoxysilanes ont dû être préparés, afin de servir de produits de référence. Ils ont été obtenus de diverses façons :

- A partir du dérivé carbonylé, par action sur le trialkylchlorosilane envisagé, soit dans l'éther, soit dans le benzène, en présence d'un agent accepteur d'HCl, tel que la triéthylamine, et d'une quantité catalytique de chlorure de zinc (53). Pour obtenir les énoxysilanes exempts de chlorhydrate d'amine, nous avons préféré, après filtration, laver la solution organique avec de l'eau glacée. Les rendements sont assez variables (de 40 à 80 %) suivant le composé carbonylé considéré.



- Par addition 1-4 des trialkylhydrogénosilanes sur des dérivés carbonylés α éthyléniques, en présence d'acide chloroplatinique, selon la méthode de PETROV et SADIKH-SADE (64) (65) ; Rdt : 50 à 75 %.



C H A P I T R E III

PREPARATION DES DIFFERENTS CATALYSEURS

Lors de notre travail, nous avons été amenés à utiliser différents catalyseurs ; certains d'entre eux sont commercialisés, tel le charbon palladié (à 10 %), le charbon platiné (à 5 %), le palladium sur carbonate de calcium (à 5 %) ou l'acide chloroplatinique. Le chlorure de zinc utilisé est un produit commercial amené à dessication par chauffage durant 1/2 heure à son point de fusion.

Nous avons très fréquemment utilisé divers catalyseurs au nickel ; ceux-ci ont, en général, été préparés à partir de chlorure de nickel commercial livré sous la forme hydraté $NiCl_2$, 6 H_2O ; nous l'avons séché par chauffage au four à 250°C durant 2 heures, en le broyant à plusieurs reprises durant la déshydratation.

Nous désignerons par "Ni/SiH" et "Ni/SiSi" les catalyseurs obtenus par réduction du chlorure de nickel anhydre, respectivement, par le triéthylsilane et le diméthyltétraéthyldisilane.

Les catalyseurs "Ni/Et_2S", "Ni/PhSH" et "Ni/S" ont été préparés par traitement du chlorure de nickel par le triéthylsilane en présence de sulfure d'éthyle, de thiophénol ou de fleur de soufre. Le catalyseur "Ni/NiS" est obtenu par réduction de sulfure de nickel commercial par $HSiEt_3$ et le catalyseur "Ni/CS_2" est un catalyseur "Ni/SiH" auquel nous avons ajouté une petite quantité de sulfure de carbone.

A) CATALYSEUR AU NICKEL Ni/SiH

La réduction se fait dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, relié à une colonne à chlorure de calcium. On utilise 5 grammes de triéthylsilane pour réduire 1 gramme de chlorure de nickel. On chauffe l'ensemble, au moyen d'un bain d'huile, vers 120-130°C (reflux du triéthylsilane) durant 2 heures environ.

Lors de cette réduction, il y a dégagement d'hydrogène et d'éthane dans la proportion approximative 70/30. Nous avons constaté que le catalyseur au nickel obtenu contenait un pourcentage en silicium compris entre 20 et 25 %.

Le chlorotriéthylsilane formé sera éliminé, lorsqu'il sera gênant par la suite (point d'ébullition voisin de celui d'un des composés obtenus lors des réactions ultérieures réalisées en présence du catalyseur Ni/SiH). Cette élimination se fera, en atmosphère d'argon, soit par distillation, après avoir ajouté un composé à point d'ébullition plus élevé (décaline ou huile de vaseline selon la réaction envisagée), soit par lavages successifs et décantations (centrifugation).

B) CATALYSEUR AU NICKEL "Ni/Si-Si"

On l'obtient par réduction de 1 gramme de chlorure de nickel anhydre par 6 grammes de diméthyltétraéthyldisilane, en portant l'ensemble au reflux (bain d'huile à 210-220°C) durant 16 heures environ. Nous avons, dans ce cas, étant donné le point d'ébullition du disilane (E_{25}=100°C) , été amenés à éliminer l'excès de disilane ainsi que les chlorosilanes formés, par distillation après avoir ajouté quelques cm^3 d'huile de vaseline.

Ici encore, nous avons constaté que le catalyseur obtenu contenait une quantité non négligeable de silicium (environ 20 %) ; au cours de sa préparation, on a observé la formation d'une faible quantité d'hydrocarbures saturés (méthane et éthane).

C) CATALYSEURS AU NICKEL "Ni/Et_2S"

Ceux-ci sont préparés par traitement du chlorure de nickel anhydre avec le triéthylsilane en présence de sulfure de diéthyle, à 120-130°C. On utilisera, en général, pour 1 gramme de chlorure de nickel, 5 grammes de triéthylsilane et 0,7 gramme de sulfure de diéthyle. Lorsque la quantité de sulfure d'éthyle utilisée sera différente, nous l'indiquerons entre parenthèses : Ex: $Ni/Et_2S(0,3g)$. La durée du traitement est assez longue, de l'ordre de 16 heures.

D) CATALYSEURS AU NICKEL "Ni/CS_2", "Ni/PhSH" et "Ni/S"

- Ni/CS_2 est obtenu par addition de 0,5 gramme de sulfure de carbone au catalyseur Ni/SiH préparé comme mentionné précédemment à partir de 1 gramme de chlorure de nickel ;

- Ni/PhSH par traitement de 1 gramme de chlorure de nickel à l'aide de 5 grammes de triéthylsilane en présence de 1 gramme de thiophénol durant 16 heures à 130°C environ ;

- Ni/S de la même façon que Ni/PhSH, mais en présence de 0,3 gramme de soufre en fleur.

E) CATALYSEUR AU NICKEL "Ni/NiS"

La réduction se fait en utilisant 5 grammes de triéthylsilane pour 1 gramme de sulfure de nickel. Cette réduction est lente ; elle semble suffisante après 70 heures de chauffage au reflux, pour obtenir un bon catalyseur "Ni/NiS". Cette réduction entraînant la formation de dérivés sulfurés de haut point d'ébullition, nous les éliminerons, par distillation, après addition d'huile de vaseline, lorsqu'ils risqueront de nous gêner.

DEUXIEME PARTIE

ACTION DE TRIALKYLSILANES SUR DES ALDEHYDES

CHAPITRE PREMIER

ACTION DES TRIALKYLSILANES SUR LES ALDEHYDES ALIPHATIQUES, CATALYSEE PAR Ni/SiH, EN L'ABSENCE DE SOLVANT

INTRODUCTION

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

L'addition photochimique d'hydrogénosilanes au groupement carbonyle des cétones a été signalée la première fois par R.CALAS et N.DUFFAUT (23). Ils ont montré que le trichloro- et le triphénylsilane s'additionnent facilement à l'acétone, par voie radicalaire, en présence de radiations ultraviolettes ou de peroxydes.

$$H\text{-}SiX_3 + R\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}R' \xrightarrow{U.V.} R\text{-}\underset{\underset{OSiX_3}{|}}{CH}\text{-}R'$$

Cette réaction qui avait aisément été étendue au cas de diverses cétones cyclaniques ou aliphatiques, n'a pu être appliquée au cas de cétones aromatiques comme l'acétophénone ou la benzophénone ; son extension s'est aussi révélée délicate dans le cas des trialkylsilanes ; ainsi l'addition du triéthylsilane sur certaines cétones comme l'orthométhylcyclohexanone ou les méthylcyclopentanones se fait difficilement, en présence de lumière ultraviolette (24).

Par contre, de très bons résultats ont été obtenus par R.CALAS, É. FRAINNET et J.BONASTRE, lorsque la réaction des trialkylhydrogénosilanes sur les cétones est effectuée par chauffage, en présence d'un catalyseur tel que le chlorure de zinc, à une température peu élevée, de l'ordre de 100°C (26).

$$R'\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}R'' + H\text{-}SiEt_3 \xrightarrow{ZnCl_2} R'\text{-}\underset{\underset{OSiEt_3}{|}}{CH}\text{-}R''$$

Ces résultats ont été, par la suite, confirmés par I.I.LAPKIN, T.N.POVARNITSYNA et L.A.KOSTAREVA ; ils ont constaté que cette addition pouvait, dans certains cas, être soit concurrencée, soit supplantée par la réduction de la cétone en alcool secondaire, avec formation de disilane (42).

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C = O \; + \; {}_2HSiR'_3 \xrightarrow{ZnCl_2} \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!CHOH + R'_3Si\text{-}SiR'_3$$

L'addition sur certaines cétones a, de même, été réalisée avec de bons rendements, sans catalyseur, mais à hautes températures (300 à 600°C environ), avec des hydrogénosilanes tel que SiH_4 (27) ou $(C_6H_5)_xSiH_{4-x}$ (avec x égal à 1,2 ou 3) (28).

$$SiH_4 + Me\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}Me \xrightarrow{450°C} Me - \underset{\underset{OSiH_3}{|}}{CH} - Me$$

$$H_{(4-x)}SiPh_x + Ph\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}Ph \xrightarrow{200\text{-}300°C} H_{(3-x)}Ph_xSiOCHPh_2$$

Des auteurs russes ont, de leur côté, signalé qu'ils obtenaient par action du triéthylsilane sur la benzophénone, en présence d'acide trifluoracétique, le composé de réduction totale, c'est-à-dire le diphénylméthane, de façon quasi-quantitative (33).

$$Ph_2C{=}O \xrightarrow[HSiEt_3]{CF_3COOH} Ph_2CH_2$$

L'action des hydrogénosilanes sur les aldéhydes a été envisagée par différents auteurs. Ainsi R.CALAS et N.DUFFAUT ont additionné avec succès le trichlorosilane sur l'acétaldéhyde et le butyraldéhyde, en présence de lumière ultraviolette (29).

$$R - CHO + H - SiCl_3 \xrightarrow{U.V.} RCH_2 - OSiCl_3$$

LUKEVICS a réalisé l'addition de $HSiR_3$ sur le groupement carbonyle des cétones et des aldéhydes, en utilisant un catalyseur au platine obtenu par réduction de H_2PtCl_6, $6H_2O$ par l'hydrogénosilane ; mais le rendement en produit d'addition est faible, si ce n'est nul, dans le cas de certains aldéhydes (30).

De leur côté, MIRONOV et MAKSIMOVA ont constaté que le trichlorosilane réagissait à haute température sur l'éthanal en conduisant à la formation du composé énoxylé silicié correspondant, accompagné d'un dégagement d'hydrogène (34).

$$Me - CHO + HSiCl_3 \xrightarrow{650°C} CH_2 = CH - OSiCl_3 + H_2\uparrow$$

LAPKIN et POVARNITSYNA (31) ont, pour leur part, étudié le comportement des trialkylsilanes sur les aldéhydes, en présence de chlorure de zinc : ils n'ont pas constaté la formation de produit d'addition ; par contre, dans les produits finals ils ont isolé, à côté des hexaalkyldisiloxanes, des éthers-oxydes simples dont les radicaux possèdent le même squelette que l'aldéhyde de départ. Cette observation n'implique pas qu'il n'y ait pas eu formation transitoire des composés d'addition ; en effet, le chauffage, en présence de chlorure de zinc, à la température de la réaction, des composés d'addition synthétisés par une autre voie, conduit à un résultat analogue ; on observe (31) (32) la formation des éthers-oxydes et des hexaalkyldisiloxanes précédents.

$$2R - CHO + 2H - SiR'_3 \xrightarrow{ZnCl_2} RCH_2-O-CH_2R+(R'_3Si)_2O$$

ACTION DE $HSiR_3$ SUR LES CETONES EN PRESENCE DE Ni/SiH

De notre côté, nous avons envisagé le comportement des trialkylsilanes sur les aldéhydes en présence d'autres catalyseurs en vue d'isoler, en fin de réaction, les produits d'addition. Certains d'entre nous avaient déjà tenté de réaliser cette addition sur les aldéhydes en présence de métaux en poudre tels que le zinc, le cuivre, l'argent, ou même le couple zinc-cuivre ; mais, en dehors de l'action sur le benzaldéhyde (35) où une faible quantité de benzyloxytriéthylsilane a été isolée, les résultats ont été assez décevants.

Nous avons, alors, essayé de catalyser ces réactions avec divers halogénures métalliques autres que le chlorure de zinc, tels que le chlorure ou l'iodure de cadmium, le chlorure de cobalt, le chlorure de manganèse, le chlorure de platine, le chlorure de cuivre, le chlorure d'argent, etc.; ici encore les résultats ont été négatifs. Mais en utilisant, comme catalyseur, un halogénure de nickel, nous avons observé une réaction entre le triéthylsilane et le composé carbonylé antagoniste, cétone ou aldéhyde.

Ainsi, par action de $HSiEt_3$ sur l'acétone, en présence de chlorure de nickel, nous avons recueilli par distillation l'isopropoxytriéthylsilane avec un rendement supérieur à 70 %.

$$Me - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - Me + H - SiEt_3 \xrightarrow{NiCl_2} Me - \underset{\underset{OSiEt_3}{|}}{CH} - Me$$

Avec la cyclohexanone, nous avons récupéré par distillation, après réaction, une seule fraction constituée par le cyclohexyloxytriéthylsilane ; celui-ci est accompagné de traces d'un composé insaturé que nous avons identifié par la suite au cyclohexènoxytriéthylsilane. Ce comportement des trialkylsilanes avec les cétones, en présence de catalyseur au nickel, a, par la suite, été amplement étudié par É.FRAINNET, É.BROUSSE et V.MARTEL-SIEGFRIED (36) (37) (38) (39) et nous avons limité notre travail à l'étude du comportement des aldéhydes.

I - ACTION DE $HSiEt_3$ SUR LES ALDEHYDES ALIPHATIQUES EN PRESENCE DE Ni/SiH

Lorsque nous avons fait réagir le triéthylsilane sur le butyraldéhyde, à la température de reflux de ce dernier, en présence de chlorure de nickel, nous avons obtenu avec un rendement acceptable le composé d'addition attendu ; mais la formation de ce dernier est accompagnée par celle d'hexaéthyldisiloxane, ainsi que d'éther-oxyde symétrique, possédant le même squelette carboné que l'aldéhyde de départ (siloxane et éther-oxyde se formant dans la même proportion).

$$Pr - CHO + H - SiEt_3 \xrightarrow{NiCl_2} PrCH_2-OSiEt_3 + (Et_3Si)_2O + Bu - O - Bu$$

En fin de réaction, nous ne trouvons plus le chlorure de nickel mis initialement dans le mélange réactionnel, mais nous avons du nickel métallique à l'état colloïdal ; celui-ci correspond à une réduction de l'halogénure par le triéthylhydrogénosilane. Afin de préciser si le catalyseur de la réaction était l'halogénure ou le nickel colloïdal, nous avons récupéré ce dernier et essayé de catalyser avec lui une nouvelle réaction de $HSiEt_3$ sur le butyraldéhyde ; effectivement, nous avons obtenu les mêmes composés que précédemment. Nous avons par la suite opéré avec le catalyseur Ni/SiH, ce qui a permis de comparer les résultats obtenus à chaud à ceux donnés à température ambiante, en présence du même catalyseur.

A) DONNEES EXPERIMENTALES GENERALES

L'opération est conduite, en deux temps : d'abord, nous avons réduit le chlorure de nickel par une quantité calculée d'hydrogénosilane ; puis dans un deuxième temps, nous avons fait réagir l'aldéhyde sur le triéthylsilane en présence du nickel réduit.

Nous avons été amenés à faire réagir différents aldéhydes sur le mélange triéthylsilane-catalyseur Ni/SiH ; la réaction est effectuée à la température de reflux du triéthylsilane, le ballon réactionnel étant plongé dans un bain d'huile porté à la température de 125-130°C. Dans le cas de l'éthanal, nous avons opéré en distillant lentement celui-ci dans le mélange réactionnel porté au reflux du triéthylsilane.

Les résultats concernant ces différentes réactions sont consignés dans le tableau IV ; les rendements en alcoxysilanes et en éthers-oxydes obtenus, ont été déterminés par chromatographie en phase vapeur sur colonnes Carbowax 20M - support Chromosorb, hormis le cas de l'éthanal où les rendements sont ceux en produits recueillis par fractionnement.

La quantité d'hexaéthyldisiloxane formée correspond bien à celle d'éther-oxyde obtenue, sauf dans le cas des aldéhydes les plus légers, où elle est légèrement supérieure ; en effet , malgré les soins pris pour obtenir anhydres ces aldéhydes , des traces d'eau sont encore présentes et par la suite réagissent sur le triéthylsilane, en présence du catalyseur au nickel, pour conduire à Et_6Si_2O. Cette réaction a été observée, au laboratoire, par M. PAUL (40) avec ce type de catalyseur : en fait, il y a formation intermédiaire de triéthylsilanol par action d'une molécule d'eau sur une molécule de triéthylsilane en présence de Ni/SiH.

$$H\text{-}SiR_3 + H_2O \xrightarrow[Ni/SiH]{\text{Reflux éther}} R_3Si\text{-}OH + H_2\uparrow$$

TABLEAU IV

POURCENTAGES RELATIFS EN ALCOXYSILANE ET ETHER-OXYDE (C.P.V.)

Aldéhyde	RCH_2OSiEt_3 %	RCH_2OCH_2R %
Ethanal	54 ✱	31 ✱
Propanal	72	28
Butanal	67	33
Isobutanal	68	32
Pentanal	88	12
Heptanal	73	27
Octanal	64	36
Phényl-propanal	70	30

✱ pourcentage de produits obtenus par distillation (Rdts)
0,1 mole aldéhyde + 0,1 mole triéthylsilane + Cat^r Ni/SiH

La réaction peut être arrêtée à ce stade, en opérant à basse température et en utilisant un catalyseur au nickel Ni/SiH où toute trace de triéthylchlorosilane (générateur, en présence d'eau, d'acide chlorhydrique) a été éliminée (40), ou alors en opérant en milieu tampon avec différents catalyseurs métalliques (41).

$$H\text{-}SiR_3 + H_2O \xrightarrow[\substack{\text{Milieu tampon}\\ Cat^r.\ \text{métallique}}]{25\text{-}80^\circ C} R_3Si - OH + H_2\uparrow$$

Mais dans les conditions où nous effectuons notre expérience, deux réactions ultérieures peuvent avoir lieu :

- Si l'on n'a pas éliminé le triéthylchlorosilane, l'acide chlorhydrique formé catalyse la condensation de deux molécules de triéthylsilanol avec formation d'une molécule d'hexaéthyldisiloxane et d'une nouvelle molécule d'eau.

- En absence de triéthylchlorosilane, cette réaction ne s'effectue, à la température de reflux du triéthylsilane, que très lentement et la réaction qui a lieu est une substitution de l'hydrogène mobile du triéthylsilanol, par un groupement triéthylsilyle, réaction déjà observée par ORLOV et DOLGOV (43).

$$R_3Si - OH + H-SiR_3 \xrightarrow[120\text{-}130°C]{Cat^r.\ au\ Ni} R_3Si-O-SiR_3 + \uparrow H_2$$

B) ETUDE DE L'INFLUENCE DE DIFFERENTES CONDITIONS EXPERIMENTALES

Nous avons effectué plusieurs fois, certains essais relatifs à l'action du triéthylsilane sur les aldéhydes, et nous avons constaté que si nous modifions l'un des facteurs de la réaction, tel que, par exemple, la vitesse d'addition de l'aldéhyde ou la température du milieu réactionnel, les rendements en produit d'addition et en éther-oxyde sont eux-mêmes différents. (La quantité de siloxane formée correspondant toujours à celle d'éther-oxyde, nous ne considèrerons ici que les proportions relatives d'alcoxysilane et d'éther-oxyde).

Ainsi, lors de la réaction effectuée avec l'isobutanal, nous avons obtenu, par addition lente de celui-ci (0,1 mole en 30 mn), des rendements en alcoxysilane et en éther-oxyde respectivement de 68 et 32 % ; une addition très rapide de l'isobutanal (0,1 mole en 2 minutes) inverse les rendemnts : respectivement 36 et 64 %. Des résultats analogues ont été observés avec divers aldéhydes.

Nous avons donc été amenés à étudier l'influence de différents facteurs sur le déroulement de la réaction :

- Température
- Sens de l'addition
- Quantités relatives des réactifs

Nous avons utilisé, pour faire ces études comparatives, un même aldéhyde, l'isobutanal.

1°) Influence de la température :

Au cours de ces réactions, nous avons toujours assuré une addition lente, au triéthylsilane, d'une quantité équimoléculaire d'isobutanal et suivant les opérations, maintenu le bain d'huile, dans lequel est plongé le ballon réactionnel, soit à 70°C (température au dessous de laquelle la réaction est nettement plus lente), soit à 140°C (température nécessaire pour un bon reflux du triéthylsilane),et même à 180°C (température où le triéthylsilane est nettement mis en surchauffe) (fig. 1).

Ces essais ont été réalisés afin de voir si une augmentation de température n'entraînait pas une formation importante d'éther-oxyde, en favorisant la décomposition sur le catalyseur Ni/SiH, de l'alcoxysilane formé, phénomène qui aurait été analogue à celui déjà constaté par I.I. LAPKIN et T.N. POVARNITSYNA en présence de chlorure de zinc (31) (32).

Nos résultats sont mentionnés dans le tableau V ; les rendements ont été calculés par R.M.N. directement sur le mélange obtenu dès la fin de la réaction.

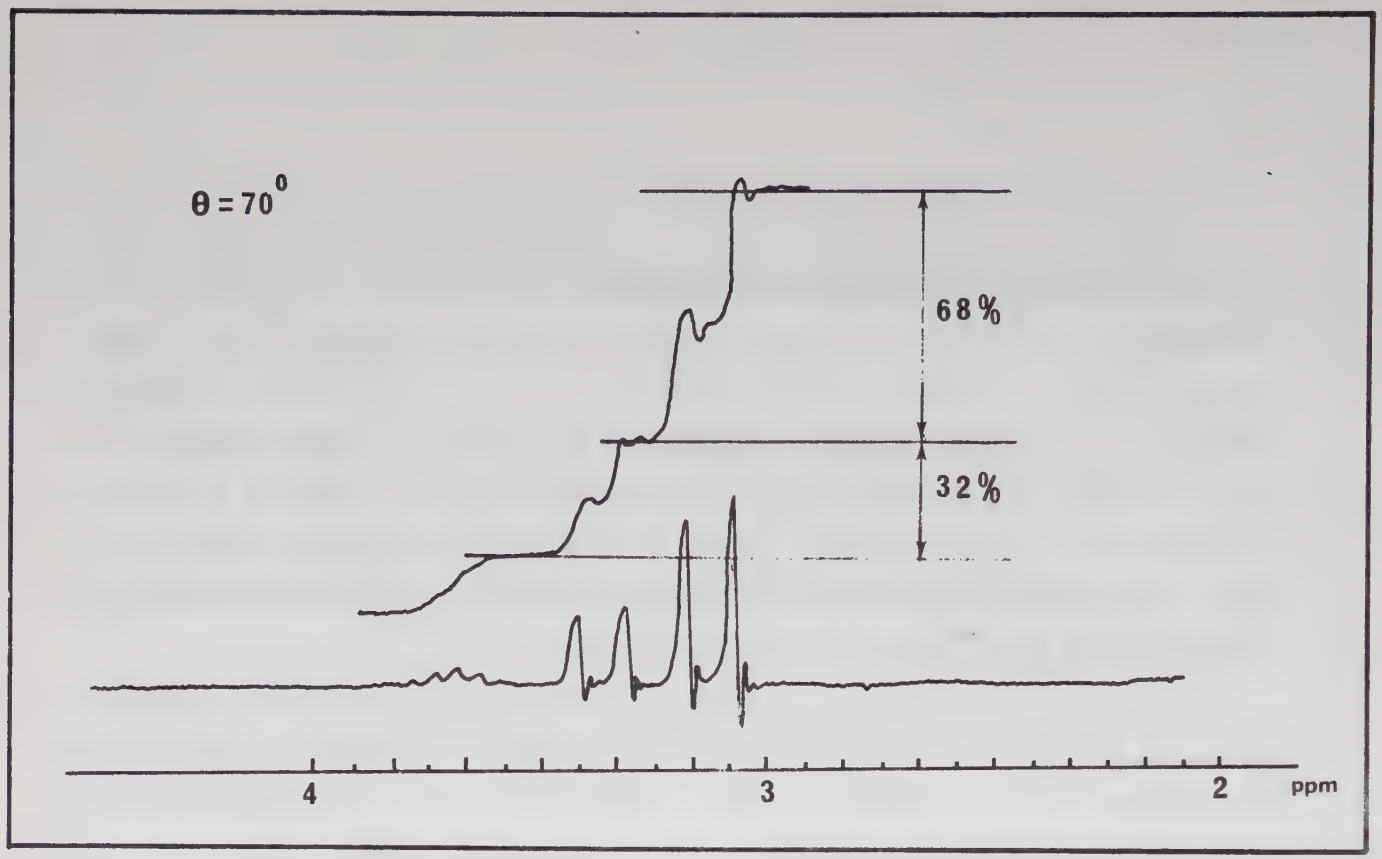
Nous voyons que les rendements en dérivé d'addition et en éther-oxyde ne sont guère modifiés par élévation de température, et bien que la variation ne soit pas significative, nous observons même une légère diminution du pourcentage d'éther-oxyde lorsque la température du bain passe de 70°C à 140°C.

TABLEAU V

ADDITION LENTE DE L'ISOBUTANAL AU TRIETHYLSILANE (CATALYSEUR Ni/SiH)

Température du bain d'huile	$iPrCH_2OSiEt_3$ (%)	$(iBu)_2O$ (%)
70°C	63	37
140°C	68	32
180°C	68	32

0,1 mole d'isobutanal + 0,1 mole $HSiEt_3$ + Cat^r Ni/SiH préparé à partir de 1 gramme de $NiCl_2$



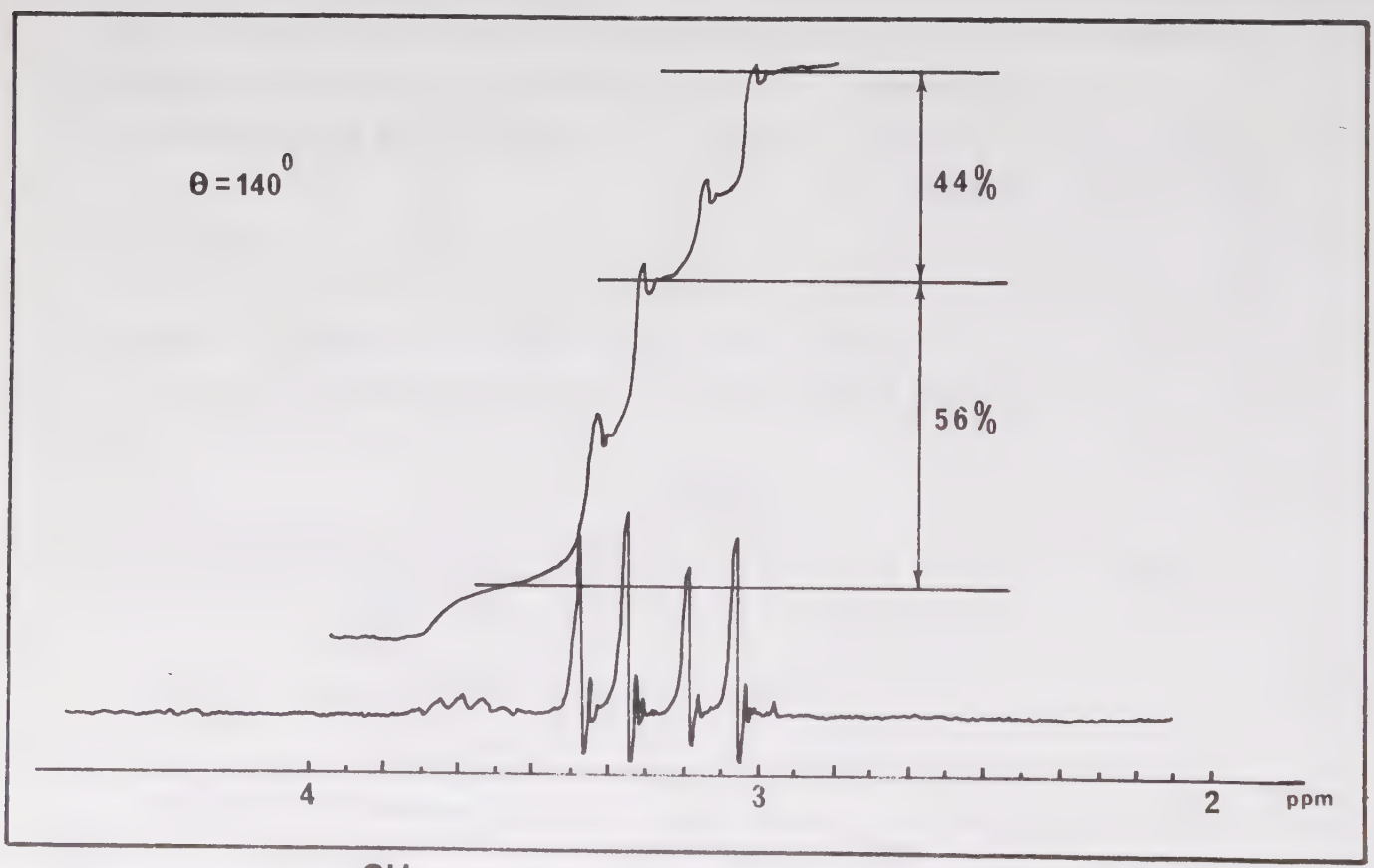


Fig.1 $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CHO + HSiEt_3 + Ni/SiH$

Influence de la température

Cette diminution a été plus nette lorsque, au lieu de faire tomber lentement l'aldéhyde sur le silane, nous avons porté l'ensemble (0,1 mole d'aldéhyde/ 0,1 mole de silane/ Cat^{r} Ni/SiH) à différentes températures (tableau VI).

TABLEAU VI

CHAUFFAGE DU MELANGE ISOBUTANAL-TRIETHYLSILANE EN PRESENCE DU CATALYSEUR Ni/SiH

Température du bain d'huile	$isoPrCH_2OSiEt_3$ (%)	$(isoBu)_2O$ (%)
70°C	32	68
100°C	41	59
140°C	56	44

0,1 mole isobutanal + 0,1 mole $HSiEt_3$ + Cat^{r} Ni/SiH (préparé à partir de 1 gramme de $NiCl_2$)

Cet accroissement du pourcentage de formation d'alcoxysilane, lorsque la température du milieu réactionnel s'élève, ne correspond pas à l'hypothèse qui consisterait à expliquer la formation de l'éther-oxyde par une décomposition thermique, sur le catalyseur, du composé d'addition déjà formé.

2°) Influence du sens de l'addition :

En opérant de façon à avoir des conditions comparables, avec une même quantité de catalyseur Ni/SiH, et des quantités équimoléculaires de réactifs (le ballon réactionnel étant plongé dans un bain d'huile porté dans tous les cas à 70°C), nous avons effectué la réaction de trois façons différentes :

- Nous avons fait tomber, lentement, goutte à goutte, l'aldéhyde sur le mélange $HSiEt_3$/Cat^{r} Ni/SiH.

- Les deux réactifs ont été mélangés d'emblée, à froid, en présence du catalyseur, puis l'ensemble a été porté, en quelques minutes, à la température désirée.

- L'hydrogénosilane a été ajouté, par un goutte à goutte très lent, au mélange aldéhyde/Cat^r Ni/SiH.

Nous avons porté dans le tableau VII les résultats obtenus.

TABLEAU VII

INFLUENCE DU MODE DE REACTION

	isoBuOSiEt$_3$ %	(isoBu)$_2$O %
Aldéhyde ajouté au silane	65	35
Réactifs mélangés dès le départ	32	68
Silane ajouté à l'aldéhyde	12	88

0,1 mole Isobutanal + 0,1 mole HSiEt$_3$ + Cat^r Ni/SiH

Le sens de l'addition joue donc, comme nous pouvons le voir, un rôle très important en ce qui concerne l'obtention prédominante de l'un ou de l'autre des produits de fin de réaction ; et le fait d'avoir un milieu riche en hydrogénosilane au niveau du catalyseur amène la formation préférentielle de l'alcoxysilane, alors que l'inverse nous donne principalement l'éther-oxyde.

A la vue de ceci, on comprend mieux le rôle joué par la température dans la modification des rendements en produit d'addition et en éther-oxyde. La température a une influence importante sur la nature de l'évolution de la réaction, à partir du moment où elle est supérieure au point d'ébullition de l'isobutyraldéhyde, car la concentration en aldéhyde au niveau du catalyseur, est alors grandement modifiée, surtout lorsque c'est le mélange global(isobutyraldéhyde/silane/catalyseur au nickel) qui est porté à la température considérée. Cette modification de la concentration au niveau du catalyseur en fonction de la température est beaucoup moins perceptible, lorsque l'aldéhyde est lentement ajouté au silane.

3°) Influence des quantités de réactifs mis en jeu :

En tenant compte de ce que nous avons observé lorsque nous avons fait varier la température ou le sens de l'addition, nous avons réalisé deux séries d'expériences afin d'accroître soit le rendement en alcoxysilane, soit celui en éther-oxyde.

Nous avons d'abord opéré à la température de 70° (bain d'huile), le silane étant ajouté progressivement au mélange aldéhyde-nickel (conditions favorables à l'obtention préférentielle d'éther-oxyde et d'hexaéthyldisiloxane), et nous avons fait croître la quantité d'aldéhyde mise en jeu en prenant successivement la quantité stoechiométrique, puis le double, puis cinq fois plus (tableau VIII).

TABLEAU VIII

INFLUENCE DES QUANTITES MOLAIRES RELATIVES DE REACTIFS UTILISES +

$\frac{HSiEt_3}{iPrCHO}$	$isoBuOSiEt_3$ (%) ✱	$(isoBu)_2O$ (%) ✱
1/1	12	88
1/2	6,5	93,5
1/5	traces	> 99

✱ Pourcentages relatifs, déterminés par R.M.N., sur le mélange brut après distillation.

\+ Température du bain d'huile = 70°C

Le dernier résultat montre que l'on peut obtenir par cette méthode de l'éther-oxyde de façon quasi-exclusive (à plus de 99 %) ; notons que cela n'a été possible qu'en choisissant les conditions au mieux (température, sens de l'addition, quantités de réactifs).

Une autre série d'expériences a été réalisée, où la température du bain d'huile a été portée à 180°C, de façon à assurer en permanence

une nette surchauffe ; en même temps, le sens de l'addition a été inversé par rapport à celui de la série de réactions mentionnées au tableau VIII, l'aldéhyde étant, cette fois, ajouté très lentement au mélange $HSiEt_3$-Cat^r. Afin d'accentuer le phénomène observé, nous avons fait croître le rapport des quantités de silane sur celles d'aldéhyde mises en jeu de 1/1 à 4/1, puis à 10/1 (tableau IX). Nous sommes ainsi arrivés à infléchir la réaction, de façon pratiquement totale, dans le sens de l'obtention d'isobutoxytriéthylsilane (fig. 2).

TABLEAU IX

INFLUENCE DES QUANTITES MOLAIRES RELATIVES DE REACTIFS UTILISES +

$\frac{HSiEt_3}{iPrCHO}$	$isoBuOSiEt_3$ ⁂ (%)	$(isoBu)_2O$ ⁂ (%)
1/1	68	32
4/1	97,5	2,5
10/1	>99	traces

+ Température du bain d'huile : 180°C

⁂ Pourcentages relatifs, déterminés par R.M.N. sur le mélange brut après distillation.

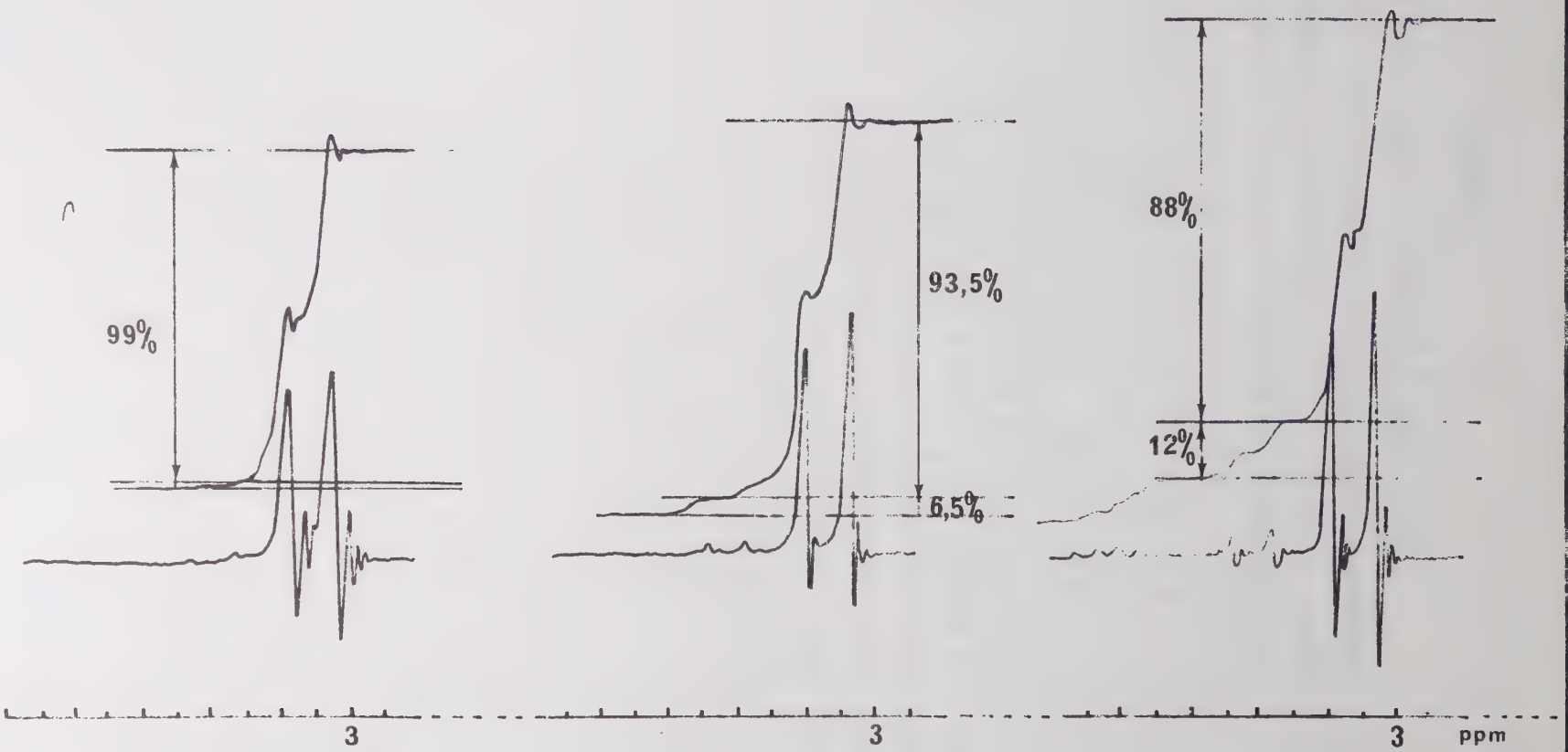
Nous voyons donc que, selon les conditions expérimentales deux évolutions sont possibles lorsqu'on fait réagir le triéthylsilane sur l'isobutyraldéhyde ; elles conduisent soit à la formation de l'isobutoxytriéthylsilane, résultant d'une addition du triéthylsilane sur le groupe carbonyle, soit à la formation simultanée d'hexaéthyldisiloxane et d'oxyde d'isobutyle.

C) RESULTATS RELATIFS A DIVERS ALDEHYDES

La mise au point précédente des conditions expérimentales optimales nous a permis de réaliser la synthèse d'une série d'alcoxysilanes, en opérant à température suffisamment forte, avec un excès de silane (tableau X).

Influence des quantités relatives de réactifs

$$\frac{HSiEt_3}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CHO} = \frac{0,1}{0,5} \qquad \frac{HSiEt_3}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CHO} = \frac{0,1}{0,2} \qquad \frac{HSiEt_3}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CHO} = \frac{0,1}{0,1}$$



Fig·2

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CHO + HSiEt_3 + Ni/SiH$$

Par contre, lorsque nous avons voulu orienter la réaction vers la formation d'éther-oxyde (et d'hexaalkyldisiloxane), nous avons éprouvé certaines difficultés. Avec les aldéhydes aliphatiques linéaires du type $R-CH_2-CHO$, la réaction d'aldolisation puis de crotonisation s'effectue sur le catalyseur au nickel Ni/SiH avec une vitesse suffisamment grande pour se superposer à la formation de l'éther-oxyde et du siloxane, même à la température de 70°C. Nous avons ainsi été amenés à travailler à la température ambiante ; le silane (0,1 mole) et l'aldéhyde en gros excès (0,5 mole) sont mis à réagir à 20°C, avec agitation, en présence du catalyseur Ni/SiH. La durée de la réaction est alors grandement augmentée et passe de quelques heures à deux ou trois jours ; mais nous avons pu, ainsi, éliminer à peu près totalement les réactions d'aldolisation et de crotonisation, à la condition d'arrêter l'agitation et de distiller aussitôt que le silane a totalement réagi (la réaction est suivie par spectrométrie infrarouge). La réaction ainsi menée conduit à la formation quasi-quantitative de l'éther-oxyde (et de la quantité correspondante d'hexaalkyldisiloxane) ; la formation du dérivé d'addition est alors réduite au minimum (0 à 2 % environ).

TABLEAU X

ACTION DE SILANES SUR DIVERS ALDEHYDES ALIPHATIQUES

(Réactions réalisées avec un excès de silane en présence de Ni/SiH)

Aldéhyde (0,1 mole)	Silane	Température du bain	Rendement en alcoxysilane isolé
Butanal	$HSiEt_2Me$ (0,8M)	140°C	69 %
Ethanal	$HSiEt_3$ (0,5M)	140°C	73 %
Propanal	" (0,7M)	180°C	83 %
Butanal	" (0,8M)	"	80 %
Isobutanal	" (1 M)	"	84 %
Pentanal	" (0,8M)	"	76 %
Hexanal	" (0,8M)	"	78 %
Heptanal	" (0,8M)	"	73 %
Octanal	" (0,8M)	"	72 %
Diméthyl-2,2 propanal	" (0,5M)	"	84 %
Phényléthanal	" (0,8M)	"	78 %
Phényl-3 propanal	" (0,8M)	"	81 %
Ethanal	$HSiPr_3$ (0,25M)	190°C	65 %
Propanal	" (0,3 M)	200°C	86 %
Butanal	" (0,4 M)	"	83 %
Isobutanal	" (0,4 M)	"	80 %
Propanal	$HSiBu_3$ (0,25M)	240°C	78 %
Butanal	" (0,25M)	"	82 %
Isobutanal	" (0,25M)	"	84 %
Pentanal	" (0,25M)	"	82 %

Nous avons indiqué dans le tableau XI, les pourcentages des différents produits résultant des réactions du triéthylsilane sur différents aldéhydes (opérations effectuées à la température ambiante). Nous pouvons constater que si nous négligeons la formation des dérivés de crotonisation des aldéhydes envisagés, (qui proviennent d'une réaction étrangère à celle que nous étudions, réaction d'ailleurs très limitée) le taux de formation d'éther-oxyde avoisine les 100 % , le taux de formation d'alcoxysilane étant en effet limité à de faibles valeurs.

TABLEAU XI

ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR QUELQUES ALDEHYDES ALIPHATIQUES, EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/SiH, A LA TEMPERATURE AMBIANTE (20°C).*

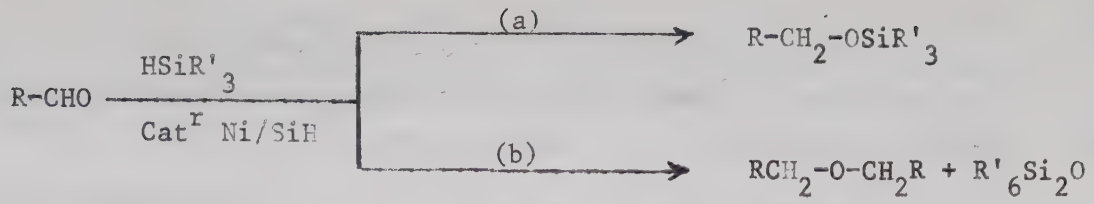
Aldéhyde RCHO	Durée de réaction	Pourcentages relatifs (C.P.V.) +				Rendement en éther-oxyde
		RCH_2OSiEt_3	$(RCH_2)_2O$	Et_6Si_2O	Dérivé de crotonisation	
Propanal	40 h	1	48	50	1	96
Butanal	55 h	-	48	49	3	96
Pentanal	65 h	2	48	49	1	96
Hexanal	50 h	-	49	50	1	98
Heptanal	45 h	2	47	49	2	94

* 0,4 mole aldéhyde + 0,1 mole triéthylsilane + Catr Ni/SiH.

+ Pourcentages déterminés sur le mélange brut.

DISCUSSION

Au cours de ce chapitre, nous avons vu que, selon les conditions expérimentales, il est possible de modifier l'orientation de l'action d'un hydrogénosilane sur un aldéhyde aliphatique, en présence de catalyseur Ni/SiH : cette réaction peut conduire à la formation soit du dérivé alcoxysilicié (évolution a), soit de l'éther-oxyde et de disiloxane (évolution b).



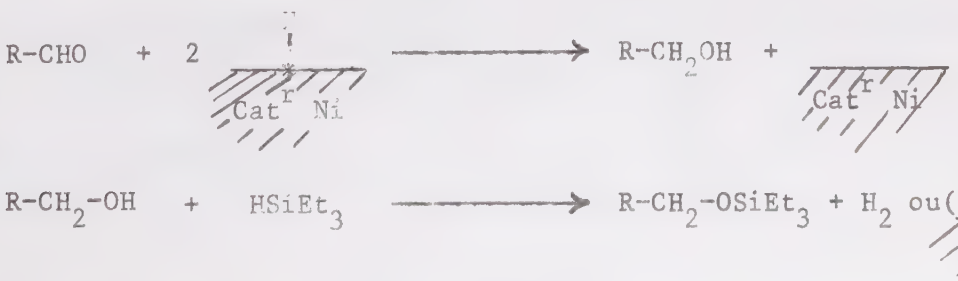
Nous avons d'abord pensé, devant l'irrégularité des pourcentages en alcoxysilane et en éther-oxyde formés au cours des premiers essais, qu'une partie du dérivé d'addition risquait de se dégrader en présence du catalyseur.

En effet, I.I. LAPKIN et T.N. POVARNITSYNA (31) (32) avaient constaté que, dans des réactions voisines réalisées en présence de $ZnCl_2$, il se formait uniquement l'éther-oxyde et le siloxane, le composé d'addition n'étant pas stable, dans leurs conditions expérimentales,et conduisant à ces deux dérivés.

Mais, cette hypothèse s'est rapidement révélée inexacte dans notre cas ; comme nous l'avons vu lors de l'étude du triéthylsilane sur l'isobutanal (p 45 et suivantes) : si nous augmentons, par exemple, la température du milieu réactionnel, le taux de formation du siloxane et de l'éther-oxyde, au lieu de croître, diminue de façon nette (tableau VI). Nous avons vu qu'en choisissant l'ordre d'addition des dérivés de départ, leurs proportions relatives ainsi que la température de réaction, on peut obtenir finalement, de façon quasi-exclusive, soit l'alcoxysilane soit un mélange d'éther-oxyde et de siloxane .

Nous allons à présent essayer d'interpréter les deux types d'évolutions observés. Plusieurs possibilités réactionnelles peuvent, a priori, être envisagées et nous avons dû réaliser un certain nombre de réactions de vérification pour confirmer ou infirmer ces possibilités.

a) Nous nous sommes ainsi demandés si l'alcoxysilane ne pouvait pas provenir de la réduction de l'aldéhyde en alcool par l'hydrogène chimisorbé sur le catalyseur au nickel, suivie d'une silylation de cet alcool par l'hydrogénosilane présent dans le milieu :



Au cours des réactions, nous n'avons jamais observé de dégagement gazeux, il faudrait donc si ce mécanisme intervenait, que l'hydrogène formé soit aussitôt fixé sur le catalyseur et à nouveau utilisé.

Notons que bien qu'il se soit révélé possible d'hydrogéner (en atmosphère d'hydrogène, à pression ordinaire et à 70°C) de l'isobutanal en isobutanol en présence d'un catalyseur Ni/SiH exempt de $ClSiEt_3$, cela n'a pas été observé avec le catalyseur Ni/SiH habituellement utilisé au cours de nos réactions et qui contient du triéthylchlorosilane formé au cours de sa préparation.

Quant à la formation de l'éther-oxyde, elle ne peut pas être attribuée à une réaction secondaire de l'alcool sur le triéthylsilane, car rien de tel n'est observé lorsqu'on fait réagir dans des conditions opératoires semblables, le triéthylsilane sur un alcool en présence de catalyseur au nickel Ni/SiH.

En résumé, il semble que si ces réactions d'obtention de l'alcoxysilane interviennent, elles ne pourront être que secondaires.

b) Opérant avec des catalyseurs Ni/SiH contenant généralement du triéthylchlorosilane, il ne semblait pas impossible, en présence des traces d'humidité contenues dans les aldéhydes utilisés (difficiles à sécher), d'avoir éventuellement des réactions de catalyse acide. M.P. DOYLE, D.J. DE BRUYNE et D.A. KOOISTRA (120) ont montré qu'en milieu alcoolique acide, les hydrogénosilanes réduisent les composés carbonylés en éthers-oxydes.

$$R'R''C{=}O + HSiR_3 + R'''OH \xrightarrow{H^+} R'R''CHOR''' + R_3SiOH$$

avec le mécanisme, proposé, suivant :

$$R'R''C{=}O + H^+ \rightleftharpoons R'R''C{=}O\text{-}H^+$$

$$R'R''C{=}O\text{-}H^+ + R'''OH \rightleftharpoons R'R''C(OH)(OR''')H^+ \rightleftharpoons R'R''C(OH_2)(OR''')^+$$

$$R'R''C(OH_2)(OR''')^+ \rightleftharpoons R'R''C{=}OR'''^+ + H_2O$$

$$R'R''C{=}OR'''^+ + HSiR_3 + H_2O \longrightarrow R'R''CHOR''' + R_3SiOH + H^+$$

Si l'alcoxysilane pouvait jouer le rôle de l'alcool dans la réaction de M.P. DOYLE, un mécanisme analogue pourrait dans notre cas conduire de façon voisine à l'éther-oxyde :

$$R'CHO + HSiEt_3 + R'CH_2OSiEt_3 \xrightarrow{H^+} R'CH_2OCH_2R' + Et_6Si_2O$$

Nous pouvons cependant remarquer que nos conditions opératoires sont assez éloignées de celles de M.P. DOYLE et coll. qui opèrent avec une quantité massive d'acide (H_2SO_4 ou CF_3COOH), alors que dans nos réactions seules de faibles quantités de HCl peuvent éventuellement intervenir.

Une série d'expériences témoins a été réalisée qui finalement ne permet pas de retenir cette hypothèse.

Comme au cours des réactions entre RCHO et $HSiEt_3$ sur catalyseur au nickel, le mélange réactionnel contient RCHO, $HSiEt_3$ et RCH_2OSiEt_3, nous avons essayé de faire réagir des quantités équimolaires des trois composés sur catalyseur Ni/SiH exempt de triéthylchlorosilane, mais nous n'avons constaté aucune évolution même après plusieurs heures de contact à 70°C ; toutefois l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré n'apporte pas non plus, dans les mêmes conditions au bout de plusieurs heures, de modification du mélange réactionnel, et seule l'addition de triéthylchlorosilane, par contre, permet le démarrage de la réaction conduisant aux évolutions habituellement observées, le rôle du triéthylchlorosilane pouvant être d'éliminer l'eau présente, ce qui permet de régénérer ensuite le catalyseur par réduction par $HSiEt_3$ de $NiCl_2$ formé au cours de ces traitements.

Nous avons, par ailleurs, vérifié que sans catalyseur Ni/SiH, les mêmes aldéhydes et silanes ne réagissaient pas à 70°C en présence de faibles quantités d'acide chlorhydrique concentré.

Nous ne retiendrons donc pas l'hypothèse de formation de l'éther-oxyde (ni celle de l'alcoxysilane) par catalyse acide.

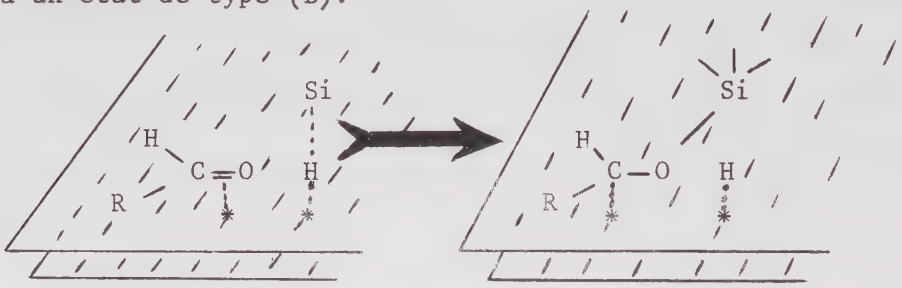
Il apparaît que nos réactions sont uniquement dues à une catalyse hétérogène sur catalyseur au nickel Ni/SiH. Nous interpréterons successivement la formation de l'alcoxysilane puis celle de l'éther-oxyde.

1°) Evolution conduisant à la formation d'alcoxysilane

La réaction d'addition du silane sur le groupement carbonyle est celle qui est observée surtout lorsque nous n'avons, constamment, dans le milieu réactionnel que très peu d'aldéhyde.

Les catalyseurs au nickel sont, normalement, par leurs centres actifs, des adsorbants d'hydrogène ; ils sont, d'autre part, susceptibles de se complexer aux liaisons multiples, en particulier au groupe C=O (146).

Dans le cas présent, il y a, à la surface du catalyseur, beaucoup de silane et peu d'aldéhyde. Quand une molécule d'aldéhyde vient se fixer sur le catalyseur par le groupe C=O, elle est entourée par des molécules de silane (et même par H chimisorbé) ; on peut penser que la réaction fait intervenir alors l'attaque de l'atome d'oxygène du groupe carbonyle, plaqué sur le catalyseur, par le groupement trialkylsilyle d'une molécule de silane liée au catalyseur et située à proximité de la molécule d'aldéhyde. On passerait ainsi, en principe, d'un état de type (A) à un état de type (B).



(A) (B)

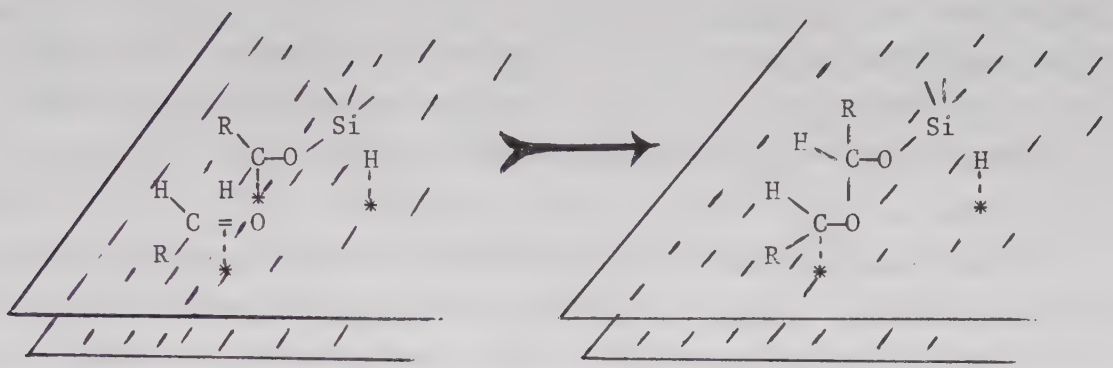
Le radical $R(R'_3SiO)HC$---▨(Cat^r) qui serait ainsi formé, pourrait ensuite capter aisément un atome d'hydrogène, étant donné, vraisemblablement, la présence au voisinage de nombreux centres actifs occupés par de l'hydrogène, ce qui conduirait donc ainsi à l'alcoxysilane.

2°) Evolution conduisant à la formation d'éther-oxyde et de disiloxane

Cette évolution est obtenue lorsque nous opérons de façon que la surface du catalyseur soit saturée en dérivé carbonylé.

On peut alors penser que, si une molécule d'hydrogénosilane vient au voisinage du groupe carbonyle, à la surface du catalyseur, créant ainsi une situation de type (A) précédente, un tel système évoluera vers le type (B), comme nous l'avons vu au 1°. Toutefois le système $R(R'_3SiO)HC$----▨(Cat^r), ainsi formé, trouve cette fois un environnement très différent de celui qu'il avait

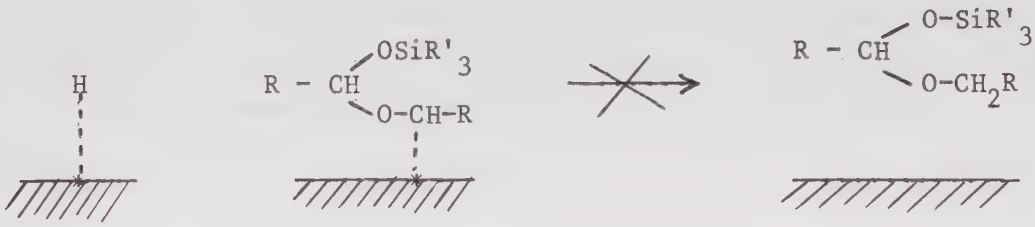
au 1°). Ici ce système est entouré de molécules d'aldéhyde adsorbées par le catalyseur, ce qui laisse attendre qu'il puisse réagir préférentiellement sur une de ces molécules chimisorbées, pour conduire à un nouveau système du type (D).



(C) (D)

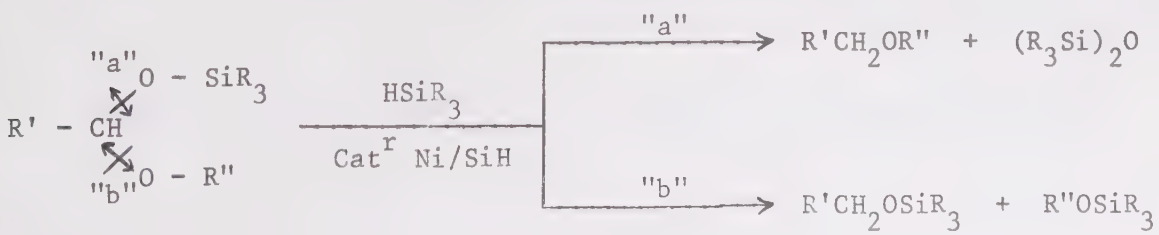
Notons (93) que des radicaux du type R-$\dot{C}$H-OM (lorsque M=Césium), peuvent réagir facilement sur une nouvelle molécule d'aldéhyde pour conduire à un nouveau radical R-CH(O-CH-R)-OM .

Une possibilité d'évolution de ce radical (E), à laquelle on pourrait s'attendre, serait la fixation d'un atome d'hydrogène chimisorbé, ce qui conduirait à un acétal mixte silicié (F) non observé.



(E) (F)

Par ailleurs, le passage par ce dérivé (F) ne justifie pas correctement nos résultats expérimentaux ; E. FRAINNET et M. PAUL (94) ont montré, en effet, que les acétals mixtes siliciés du type (F) pouvaient réagir sur les trialkylsilanes, et que deux types de scission, selon "a" et "b", étaient possibles, conduisant soit à une molécule d'éther-oxyde et à une molécule d'hexaalkyldisiloxane, soit à deux molécules d'alcoxysilanes.

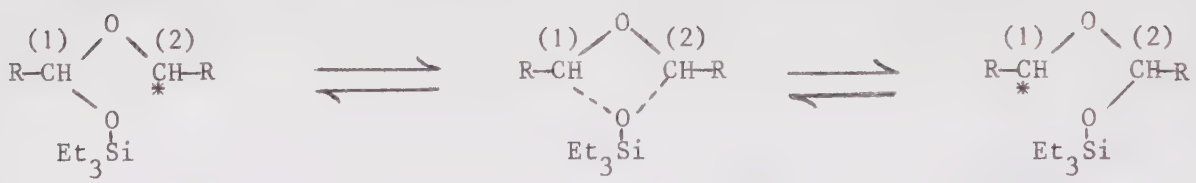


Ils ont établi que, lors de l'action de $HSiEt_3$ sur $Me-\underset{\displaystyle OEt}{\underset{|}{CH}}-OSiEt_3$, qui se révèle beaucoup plus lente que nos réactions, c'est la scission "b" qui s'effectue préférentiellement (à 70%) amenant la formation de deux molécules d'éthoxytriéthylsilane $Et-O-SiEt_3$, alors que la scission "a", conduisant à l'oxyde d'éthyle et à l'hexaéthyldisiloxane, n'intervient que pour 30 %.

Or, nous avons observé que l'on pouvait n'obtenir, dans certaines conditions bien précises (température ambiante, excès d'aldéhyde), que de l'éther-oxyde et de l'hexaalkyldisiloxane. Cela nous a amenés à envisager une attaque directe du radical (E) par une molécule de silane.

Tout se passe comme si dans le radical (D) la liaison C-OSi était rendue particulièrement fragile, réactive.

On peut se demander s'il ne s'établit pas un caractère de liaison partielle entre l'atome d'oxygène du groupe OSi et les atomes $C_{(1)}$ et $C_{(2)}$ (D') avec à la limite passage à (D") et inversement.



(D) (D') (D")

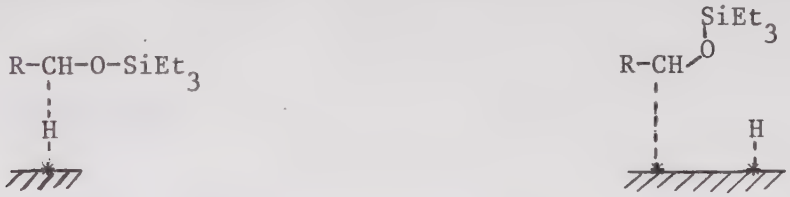
S'il en était ainsi, il serait normal d'obtenir, par action de $HSiEt_3$, Et_6Si_2O avec libération d'un radical $R-\dot{C}H-O-CH_2-R$ qui conduirait ensuite à l'éther-oxyde par capture d'un atome d'hydrogène (par exemple H chimisorbé).

A la suite d'essais témoins nous nous sommes rendu compte qu'il pouvait y avoir, en partie tout au moins, une voie pour la formation de l'éther-oxyde.

En effet, quand on fait réagir, à 70°C comme à 25°C, un mélange

équimolaire de iPrCHO, $iBuOSiEt_3$ et $HSiEt_3$, en présence du catalyseur Ni/SiH habituel, on s'aperçoit que de l'isobutoxytriéthylsilane est consommé en faveur de la formation de iBu_2O et Et_6Si_2O. Ce résultat a été confirmé en employant dans le mélange initial un alcoxysilane différent de celui que donne l'addition de $HSiEt_3$ sur l'aldéhyde ; ainsi, en partant du mélange en proportions molaires égales, de iPrCHO, $EtOSiEt_3$ et $HSiEt_3$ nous avons obtenu, en fin de réaction, de l'éther-oxyde mixte iBu-OEt à côté des autres produits habituels de la réaction de $HSiEt_3$ sur l'aldéhyde. Les alcoxysilanes ne donnant pas, habituellement d'éther-oxyde en présence du catalyseur Ni/SiH, nous devons admettre qu'intervient ici une réaction avec l'aldéhyde.

Il semble que l'on puisse envisager qu'au contact du nickel une liaison C-H du carbone fonctionnel de l'alcoxysilane puisse être affaiblie, ou même, à la limite, scindée pour donner un radical lié au catalyseur :



Ce "radical" pourrait ensuite soit régénérer l'alcoxysilane de départ, soit attaquer le groupe carbonyle de l'aldéhyde, surtout si celui-ci est en excès, pour conduire à un système du type (D) qui engendre ensuite l'éther-oxyde.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les aldéhydes aliphatiques que nous avons utilisés proviennent du commerce. Les termes les plus lourds (Eb > 100°C) ont été obtenus anhydres par distillation azéotropique des traces d'eau, en présence de benzène, suivie d'une rectification soignée, de façon à éliminer les petites quantités d'acide qui pouvaient y être contenues.

Les termes les plus légers ont subi plusieurs distillations successives ; lors de chacune de celles-ci, les têtes, constituées par le mélange azéotropique aldéhyde-eau, ont été écartées, et la fraction passant à point fixe, seule, a été gardée. La dernière distillation a été effectuée sur tamis moléculaires.

I - MODES OPERATOIRES

1°) A chaud :

Les réactions ont été effectuées dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome. L'appareil a été préservé de l'humidité par une colonne à chlorure de calcium, et les manipulations ont été réalisées sous atmosphère d'argon. Nous avons opéré suivant deux modes différents :

- Les réactifs, pris en quantités déterminées, sont mélangés ensemble sur le catalyseur Ni/SiH et portés à la température voulue jusqu'à ce que la réaction soit terminée.

- Un des réactifs ayant été placé dans le ballon en présence du catalyseur Ni/SiH, le composé antagoniste en quantité désirée est alors ajouté, très lentement, au goutte à goutte, en une demi-heure environ ; nous avons ensuite continué le chauffage de l'ensemble jusqu'à la fin de la réaction.

Dans les deux cas, la progression de la réaction est suivie par spectrométrie infrarouge.

La température du bain d'huile dans lequel est plongé le ballon réactionnel, les quantités de réactifs utilisés, ainsi que les rendements obtenus ont été mentionnés dans les tableaux IV à X.

2°) *A température ambiante* :

Ces réactions ont été réalisées dans un erlenmeyer, en ajoutant au catalyseur Ni/SiH 0,1 mole de triéthylsilane et 0,5 mole d'aldéhyde puis en agitant l'ensemble, sous atmosphère d'argon, au moyen d'un barreau magnétique enrobé de téflon. Des prélèvements sont effectués, périodiquement, afin de suivre la progression de la réaction par spectrométrie infrarouge. Après disparition totale de la bande correspondant à la vibration de valence ν(SiH) du triéthylsilane, nous avons distillé l'excès d'aldéhyde existant dans le mélange réactionnel ; puis nous avons fait passer, par distillation, en une seule fraction, l'ensemble des produits réactionnels, afin d'en éliminer le nickel colloïdal.

Un spectre infrarouge de cette fraction montre qu'elle est constituée par un mélange d'éther-oxyde et d'hexaéthyldisiloxane. Mais l'apparition dans le spectre de deux faibles bandes vers 1690 et 1640 cm^{-1} montre bien l'existence de traces de produit correspondant à une crotonisation de l'aldéhyde. Par R.M.N. , nous n'avons pu mettre en évidence, dans le mélange, l'existence d'une quantité même faible de produit d'addition ; mais par chromatographie sur colonnes Silicones SE30 à 20 % -support Célite, nous avons montré qu'il se formait de très légères quantités de ce produit.

Nous donnons dans le tableau XI, pour certains aldéhydes , la durée de la réaction, ainsi que les proportions des différents dérivés formés, déterminées directement par chromatographie C.P.V. du mélange.

Les éthers-oxydes formés ont pu être séparés aisément, par distillation, lorsque l'aldéhyde initial était le propanal, le butanal ou le pentanal. L'oxyde d'isobutyle, obtenu à partir de l'isobutanal en opérant à

70°C, a pu de même être isolé facilement par fractionnement.

Nous donnons, dans le tableau XII, les caractéristiques physiques et physicochimiques des différents éthers-oxydes recueillis par distillation.

TABLEAU XII

ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR DIVERS ALDEHYDES ALIPHATIQUES

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES ETHERS-OXYDES FORMES

Aldéhyde	Ether-oxyde isolé Rd^t (%)	Eb (°C/mmHg)	n_D^{20}	I.R. $\nu(CH_2O)(cm^{-1})$	R.M.N. (CH_2O)(ppm)
Propanal	77	90-1/760 (91/760)+	1,3837 (1,3811)+	1120	3,30(J=6cps)
Butanal	83	45-6/28 (142/760)+	1,3986 (1,3990)+	1122	3,33(J=6cps)
Isobutanal*	78	125/760 (123/760)+	1,3935 (1,3931)+	1117	3,10(J=6,5cps)
Pentanal	82	88-9/25 (190/760)+	1,4115 (1,4120)+	1119	3,32(J=6pcs)

- 0,5 mole aldéhyde + 0,1 mole $HSiEt_3$ + Cat^r Ni/SiH (1 g $NiCl_2$)
- température ambiante (sauf pour l'isobutanal* : 70°C)

+ référence (147)

II - CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES ALCOXYSILANES OBTENUS LORS DE CES REACTIONS

Diverses données physicochimiques ainsi que les analyses élémentaires des différents alcoxysilanes obtenus, sont indiquées dans les tableaux XIII et XIV.

Dans les spectres infrarouges, à côté des vibrations correspondant aux groupes $-SiEt_3$, $-SiPr_3$, $-SiBu_3$ et $-SiEt_2Me$, on observe, en

particulier, dans la région de 1050-1110 cm^{-1}, une bande intense correspondant à la vibration de valence antisymétrique $\nu(C-O)$. Nous donnons, dans le tableau XV, les valeurs de $\nu(C-O)$ mesurées pour les différents composés alcoxysiliciés en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Dans tous les cas, les spectres enregistrés, en utilisant le chloroforme comme solvant, permettent de confirmer cette interprétation. L'association intermoléculaire entre l'hydrogène du chloroforme et l'oxygène de l'alcoxysilane a un effet sur la vibration $\nu(C-O)$ et nous avons noté que les absorptions correspondantes sont abaissées de 4 à 7 cm^{-1} environ. Ces valeurs sont en accord avec celles déjà trouvées, au laboratoire, pour les alcoxytriméthylsilanes (44).

Dans le cas des éthoxy- et propoxysilanes, nous observons, dans la région 1080-1110 cm^{-1}, non pas une seule absorption, mais deux fortes bandes abaissées d'environ 5 cm^{-1} et dont les intensités relatives sont modifiées, lorsque nous substituons le chloroforme au tétrachlorure de carbone comme solvant. Ce dédoublement a déjà été signalé, dans le cas des éthoxysilanes, d'abord par SMITH (45), puis par d'autres auteurs (58) (59) (60) ; ceux-ci ont été conduits à envisager une résonance de Fermi entre la vibration $\nu(C-O)$ et une vibration provenant du groupe éthyle.

Dans le cas des propyloxysilanes les deux bandes $\nu(C-O)$ peuvent être expliquées par une isomérie de rotation du groupe alcoxyle autour de la liaison C-O ; c'est ainsi que M. LEBEDEFF a interprété ce phénomène dans le cas du propoxytriméthylgermane (61).

Par spectrométrie R.M.N. , nous pouvons repérer facilement, dans la région de 3,2 à 3,7 ppm, les protons liés à l'atome de carbone porteur du groupement trialkylsiloxylé ; les positions de ceux-ci, pour les différents composés en solution à 30 % dans le tétrachlorure de carbone sont données dans le tableau XV.

TABLEAU XIII

REACTIONS DES SILANES SUR LES ALDEHYDES ALIPHATIQUES :
CARACTERISTIQUES DES ALCOXYSILANES OBTENUS.

Alcoxysilane	E (°C/mmHg)	n_D^{20}	d_4^{20}	R.M. trouvée (calculée)
$EtOSiEt_3$	153-5/760	1,4142	0,813	49,29(49,56)
$EtOSiPr_3$	96-8/25	1,4248	0,818	63,24(63,45)
$PrOSiEt_3$	76-7/25	1,4181	0,817	53,81(54,19)
$PrOSiPr_3$	113-4/30	1,4267	0,819	67,80(68,08)
$PrOSiBu_3$	83-4/1	1,4358	0,826	81,81(81,97)
$BuOSiEt_3$	93-5/25	1,4215	0,818	58,48(58,82)
$BuOSiPr_3$	124-5/28	1,4304	0,822	72,50(72,71)
$BuOSiBu_3$	96-7/1	1,4390	0,830	86,54(86,60)
$BuOSiEt_2Me$	68-9/27	1,4132	0,804	54,11(54,19)
$iBuOSiEt_3$	81-3/25	1,4183	0,813	58,43(58,82)
$iBuOSiPr_3$	122-3/25	1,4281	0,816	72,69(72,71)
$iBuOSiBu_3$	89-90/1	1,4354	0,821	86,71(86,60)
$PentOSiEt_3$	110-1/26	1,4261	0,820	63,26(63,45)
$PentOSiBu_3$	112-4/1	1,4422	0,837	90,63(91,23)
$HexOSiEt_3$	129-130/25	1,4280	0,824	67,57(68,08)
$HeptOSiEt_3$	146-7/25	1,4307	0,826	72,19(72,71)
$OctOSiEt_3$	106-7/1	1,4336	0,827	76,93(77,34)
$Me_3CCH_2OSiEt_3$	93-4/27	1,4198	0,813	62,97(63,45)
$PhCH_2CH_2OSiEt_3$	114-5/1,5	1,4864	0,917	74,07(73,95)
$Ph(CH_2)_3OSiEt_3$	169/25	1,4836	0,912	78,53(78,58)

TABLEAU XIV

REACTIONS DES HYDROGENOSILANES SUR LES ALDEHYDES ALIPHATIQUES :
ANALYSE ELEMENTAIRE DES ALCOXYSILANES OBTENUS

Alcoxysilane	Formule brute	Pourcentage trouvé (calculé)		
		C %	H %	Si %
$EtOSiEt_3$	$C_8H_{20}SiO$	60,29(59,93)	12,41(12,57)	17,27(17,52)
$EtOSiPr_3$	$C_{11}H_{26}SiO$	65,91(65,27)	12,82(12,95)	13,95(13,88)
$PrOSiEt_3$	$C_9H_{22}SiO$	62,02(62,00)	12,57(12,72)	16,15(16,11)
$PrOSiPr_3$	$C_{12}H_{28}SiO$	66,72(66,59)	13,12(13,04)	12,78(12,98)
$PrOSiBu_3$	$C_{15}H_{34}SiO$	69,24(69,69)	13,41(13,26)	10,91(10,87)
$BuOSiEt_3$	$C_{10}H_{24}SiO$	64,06(63,76)	12,75(12,84)	14,96(14,91)
$BuOSiPr_3$	$C_{13}H_{30}SiO$	67,81(67,75)	13,08(13,12)	12,16(12,19)
$BuOSiBu_3$	$C_{16}H_{36}SiO$	70,88(70,51)	13,23(13,31)	10,22(10,31)
$BuOSiEt_2Me$	$C_9H_{22}SiO$	62,14(62,00)	12,71(12,72)	16,26(16,11)
$iBuOSiEt_3$	$C_{10}H_{24}SiO$	63,71(63,76)	12,68(12,84)	15,07(14,91)
$iBuOSiPr_3$	$C_{13}H_{30}SiO$	67,51(67,75)	13,18(13,12)	12,15(12,19)
$iBuOSiBu_3$	$C_{16}H_{36}SiO$	70,82(70,51)	13,29(13,31)	10,33(10,31)
$pentOSiEt_3$	$C_{11}H_{26}SiO$	65,82(65,27)	12,88(12,95)	13,78(13,88)
$PentOSiBu_3$	$C_{17}H_{38}SiO$	71,52(71,25)	13,34(13,37)	9,76(9,80)
$HexOSiEt_3$	$C_{12}H_{28}SiO$	66,51(66,59)	13,15(13,04)	12,83(12,98)
$HeptOSiEt_3$	$C_{13}H_{30}SiO$	67,58(67,75)	12,93(13,04)	12,27(12,19)
$OctOSiEt_3$	$C_{14}H_{32}SiO$	68,23(68,77)	13,24(13,19)	11,75(11,49)
$Me_3CCH_2OSiEt_3$	$C_{11}H_{26}SiO$	65,33(65,27)	12,90(12,95)	13,81(13,88)
$PhCH_2CH_2OSiEt_3$	$C_{14}H_{24}SiO$	71,23(71,12)	10,24(10,23)	11,95(11,88)
$Ph(CH_2)_3OSiEt_3$	$C_{15}H_{26}SiO$	72,09(71,93)	10,26(10,46)	11,20(11,22)

TABLEAU XV

REACTIONS DES HYDROGENOSILANES SUR LES ALDEHYDES ALIPHATIQUES : CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES ALCOXYSILANES OBTENUS.

Alcoxysilane	I.R.* ν(C-O) (cm^{-1})	R.M.N.+ δ(Si-O-$\underline{CH}_2$) (ppm)
$EtOSiEt_3$	1108,1081	
$EtOSiPr_3$	1107,1081	3,63
$PrOSiEt_3$	1109,1087	3,59
$PrOSiPr_3$	1108,1087	3,52
$PrOSiBu_3$	1109,1086	3,52
$BuOSiEt_3$	1096	3,63
$BuOSiPr_3$	1096	3,57
$BuOSiBu_3$	1096	3,57
$BuOSiEt_2Me$	1096	3,56
$iBuOSiEt_3$	1093	3,37
$iBuOSiPr_3$	1092	3,33
$iBuOSiBu_3$	1093	3,32
$PentOSiEt_3$	1097	3,58
$HexOSiEt_3$	1097	3,60
$HeptOSiEt_3$	1098	3,62
$OctOSiEt_3$	1098	3,59
$Me_3CCH_2OSiEt_3$	1098	3,27
$PhCH_2CH_2OSiEt_3$	1097	3,75
$Ph(CH_2)_3OSiEt_3$	1099	3,59

* Spectrographe Perkin-Elmer 225 ; solvant CCl_4

+ Solution à 30 % dans CCl_4.

III - DERIVES DE REFERENCE

Les alcoxysilanes obtenus lors de ces différentes réactions, ont été synthétisés, pour identification, par la méthode de DOLGOV, KHARITONOV et VORONKOV (5) en faisant réagir 0,1 mole d'alcool considéré avec 0,1 mole d'hydrogénosilane, au reflux de ce dernier, en présence de 0,2 à 0,5 gramme de potassium.

Les caractéristiques des alcoxysilanes synthétisés de cette manière et celles de ceux obtenus lors des réactions des hydrogénosilanes sur les aldéhydes aliphatiques, se sont révélées être pratiquement identiques.

Les éthers-oxydes qui ont servi pour les recoupements, sont des produits commerciaux.

IV - MISE EN EVIDENCE DE L'INTERVENTION DE L'ALCOXYSILANE DANS LA REACTION

1°) Réaction de iPrCHO sur $HSiEt_3$ en présence de $iBuOSiEt_3$

Au cours d'essais comparatifs, nous avons réalisé, en présence du catalyseur Ni/SiH habituel, deux séries de réactions, l'une à 25°C, l'autre à 70°C, à partir des deux types de mélanges suivants :

M_1 = 0,05 mole iPrCHO + 0,05 mole $HSiEt_3$

M_2 = 0,05 mole iPrCHO + 0,05 mole $HSiEt_3$ + 0,05 mole $iBuOSiEt_3$

La composition du mélange final a été déterminée, dans chaque cas, par C.P.V. sur le produit de la réaction dont la durée a été choisie pour qu'il ne reste plus d'aldéhyde ou de triéthylsilane ; on trouve ainsi :

	à partir de M_1 25°/15 h	à partir de M_2 25°/15 h
iBu_2O	n_1 = 0,023 mole	n_2 = 0,041 mole
$iBuOSiEt_3$	n'_1 = 0,013 —	n'_2 = 0,030 —
Et_6Si_2O	n''_1 = 0,014 —	n''_2 = 0,037 —

Malgré une certaine imprécision des dosages, on voit nettement que, dans la réaction réalisée à partir de M_2, de l'alcoxysilane $iBuOSiEt_3$ a été consommé en faveur de la formation de iBu_2O et de Et_6Si_2O.

On peut d'ailleurs apprécier, en une première approximation, dans quelle proportion interviendrait dans M_2 la réaction (envisagée dans la discussion)

$$iPrCHO + HSiEt_3 + iBuOSiEt_3 \longrightarrow iBu_2O + Et_6Si_2O$$

Si l'on admet qu'à côté de cette réaction, qui mobiliserait $\frac{x}{100}$ mole de chaque réactif, il intervient aussi la réaction du type M_1 entre $\frac{5-x}{100}$ mole de iPrCHO et $\frac{5-x}{100}$ mole de $HSiEt_3$. On trouve alors que la réaction avec l'alcoxysilane intervient pour environ 60 %.

Quand on opère à 70°, durant 2 h 30, à partir de M_1 et à partir de M_2, on constate, également, que $iBuOSiEt_3$ est consommé dans la réaction faite avec M_2 mais dans une proportion moindre qu'à 25°.

	à partir de M_1 70°/2 h 30	à partir de M_2 70°/2 h 30
iBu_2O	n_1 = 0,016 mole	n_2 = 0,037 mole
$iBuOSiEt_3$	n'_1 = 0,018 —	n'_2 = 0,038 —
Et_6Si_2O	n''_1 = 0,014 —	n''_2 = 0,027 —

Parallèlement, il y a davantage d'addition qu'à 25° de $HSiEt_3$ sur iPrCHO conduisant à $iBuOSiEt_3$.

2°) *Réaction de iPrCHO sur $HSiEt_3$ en présence de $EtOSiEt_3$*

La participation de l'alcoxysilane à la réaction a été confirmée en réalisant la réaction de iPrCHO sur $HSiEt_3$ en présence de $EtOSiEt_3$ qui est un alcoxysilane différent de celui qu'engendre l'addition de $HSiEt_3$ sur iPrCHO.

mélange de départ : 0,05 mole iPrCHO
0,05 mole $HSiEt_3$
0,05 mole $EtOSiEt_3$

chauffage à 70° durant 2 h 30. La C.P.V. du mélange final brut donne :

iBu_2O	:	0,0055 mole
$iBuOSiEt_3$	:	0,0054 —
iBuOEt	:	0,030 —
$EtOSiEt_3$	:	0,020 —
Et_6Si_2O	:	0,036 —

La réaction a donc, surtout cette fois donné lieu à la formation de l'éther-oxyde mixte iBuOEt (Rdt : environ 60 %) et du disiloxane Et_6Si_2O.

Par distillation, l'éther-oxyde mixte a été isolé et identifié par ses caractéristiques physicochimiques (n_D^{20} = 1,3801, C.P.V. et spectres infrarouge et R.M.N. conformes).

C H A P I T R E II

REACTIONS DES TRIALKYLHYDROGENOSILANES SUR LES ALDEHYDES ALIPHATIQUES SOIT EN PRESENCE DE Ni/SiH DANS UN SOLVANT SOIT EN PRESENCE D'AUTRES CATALYSEURS

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la réaction entre aldéhydes et trialkylsilanes, effectuée sans solvant, en présence de Cat^{r} Ni/SiH, conduisait soit à la formation d'éther-oxyde lorsque, durant la réaction, la concentration en aldéhyde dans le milieu réactionnel était forte, soit à celle du composé d'addition lorsque la concentration en aldéhyde au niveau du catalyseur était faible.

En prenant comme sens d'addition, celui de l'aldéhyde sur le silane, et en utilisant une forte quantité de ce dernier par rapport à celle du composé carbonylé mis en jeu, nous avions pu orienter la réaction vers la formation quasi-quantitative d'alcoxysilane. Il semblait intéressant de voir si on pouvait arriver à un résultat semblable, en effectuant cette addition de l'aldéhyde sur l'hydrogénosilane, dans un solvant, avec des quantités équimoléculaires de réactifs.

I - REACTION DU TRIETHYLSILANE SUR L'ISOBUTANAL, EFFECTUEE EN PRESENCE DE SOLVANT ET DE CATALYSEUR Ni/SiH

Nous avons ainsi utilisé l'hexane ou le cyclohexane comme solvant dans le cas de l'action du triéthylsilane sur l'isobutanal, et opéré au reflux de ce solvant en atmosphère d'azote ou d'argon. Si la formation d'éther-oxyde et d'hexaéthyldisiloxane a été plus faible qu'en l'absence de solvant, nous ne l'avons pas éliminée totalement : l'analyse par R.M.N. du mélange obtenu nous donne comme rendements : 18 % pour l'oxyde d'isobutyle et 82 % pour l'isobutoxytriéthylsilane, lorsque le solvant est le cyclohexane.

Par contre, l'emploi d'un solvant tel que le benzène supprime totalement la formation de l'oxyde d'isobutyle ; par distillation du mélange

réactionnel, en dehors du solvant, nous avons, en effet, récupéré une seule fraction importante ayant un point d'ébullition correspondant à celui de l'isobutoxytriéthylsilane.

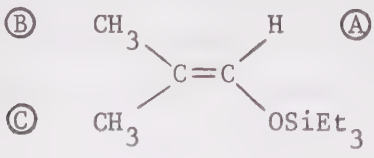
Par chromatographie sur différentes colonnes et en particulier sur colonne Carbowax 20 M à 20 % sur chromosorb, nous nous apercevons que cette fraction n'est pas constituée par un produit unique, mais que le composé d'addition est accompagné d'un autre dérivé en faible pourcentage (environ 10 %).

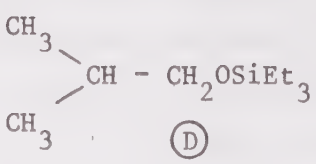
Dans le spectre infrarouge du mélange obtenu , nous repérons toutes les bandes de l'isobutoxytriéthylsilane, ainsi qu'une série de nouvelles bandes ; en particulier, nous constatons la présence vers 1675 cm^{-1} d'un pic semblant correspondre à une double liaison éthylénique (cette bande n'est pas déplacée, que le spectre soit effectué en solution dans le tétrachlorure de carbone ou dans le chloroforme).

Dans le spectre R.M.N. du mélange, en plus des pics et des massifs correspondant à l'isobutoxytriéthylsilane, nous observons :

- un massif (septuplet : J=1, 5 cps) centré à 6,02 ppm
- deux pics dédoublés (J=1, 5 cps) situés à 1,50 et 1,55 ppm

Ces données physicochimiques nous ont permis de préciser la nature du composé formé à côté de l'isobutoxytriéthylsilane : il s'agit de l'isobutènoxytriéthylsilane dont nous avons repéré par I.R. la double liaison et par R.M.N. le proton éthylénique "A" sortant à 6,02 ppm, ainsi que les protons des deux groupes méthyles "B" et "C" sortant respectivement à 1,50 et 1,55 ppm.





Le dosage des formes alcoxy- et énoxysilane effectué par R.M.N , en tenant compte du proton éthylénique "A" de l'isobutènoxytriéthylsilane et des protons "D" appartenant à l'isobutoxytriéthylsilane (protons situés sur le carbone porteur du groupe triéthylsiloxylé), nous donne :

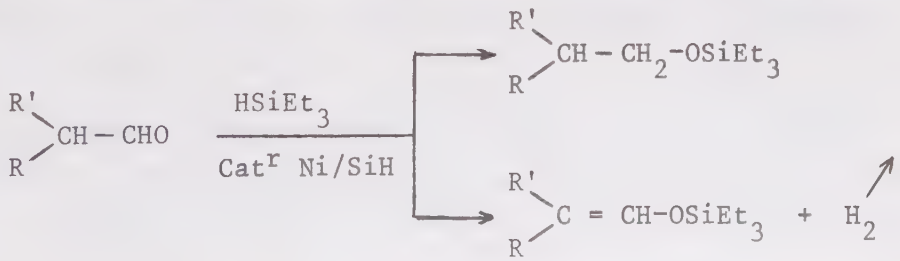
Isobutoxytriéthylsilane : 92 %
Isobutènoxytriéthylsilane : 8 %

Ces valeurs correspondent bien à celles trouvées par chromatographie qui donnaient respectivement 90 et 10 % environ.

Les dérivés du type $\diagdown C=C \diagup$ $\diagup OSiR_3$ sont facilement synthétisés par un certain nombre de méthodes (46 à 52). Un procédé de choix, pour la préparation d'énoxysilanes possédant un hydrogène sur le carbone porteur du groupe trialkylsiloxylé , semble être, cependant, celui mis au point par la Société des Usines Rhône-Poulenc (53). Nous avons ainsi pu identifier, en toute certitude, le composé formé à côté de l'isobutoxytriéthylsilane , à l'isobutènoxytriéthylsilane synthétisé par cette méthode.

II - REACTION DU TRIETHYLSILANE SUR D'AUTRES ALDEHYDES EN PRESENCE DE BENZENE ET DE CATALYSEUR Ni/SiH.

Les réactions entre triéthylsilane et différents aldéhydes effectuées dans le benzène, au reflux de ce dernier, et en présence de Ni/SiH, ont ainsi conduit, chaque fois, à l'obtention d'un mélange d'alcoxysilane et d'énoxysilane.



La formation de l'énoxysilane se fait avec dégagement d'hydrogène que nous avons pu recueillir sur cuve à eau. Les rendements en mélange isolé ainsi que la composition de ces mélanges déterminée par R.M.N., sont indiqués dans le tableau XVI pour différents aldéhydes.

Dans le cas d'aldéhydes aliphatiques ne possédant pas d'atome d'hydrogène en α du groupe carbonyle, comme le pivalaldéhyde, nous obtenons uniquement le composé silicié correspondant à l'addition du trialkylsilane sur le groupe carbonyle avec un bon rendement.

TABLEAU XVI

REACTIONS DU TRIETHYLSILANE SUR LES ALDEHYDES ALIPHATIQUES, REALISEES DANS LE BENZENE, EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/SiH.

Aldéhyde	Rdt (%) (I)+(II)	Composition (%) *	
		$RR'CHCH_2OSiEt_3$ (I)	$RR'C{=}CHOSiEt_3$ (II)
Propanal	84	84	16
Butanal	81	84	16
Isobutanal	87	92	8
Pentanal	84	73	27
Heptanal	87	83	17
Octanal	84	87	13
Phényl-éthanal	83	82	18
Phényl-2 propanal	89	78	22
Diphényl éthanal	91	74	26
Phényl-3 propanal	85	85	15
Diméthyl propanal	82	100	-

* Pourcentages relatifs déterminés par R.M.N.

III - REACTIONS EFFECTUEES DANS LE BENZENE, EN PRESENCE DE NICKEL Ni/SiH, EN ATMOSPHERE D'HYDROGENE

La réaction entre quantités équimoléculaires de triéthylsilane et d'isobutanal, effectuée en présence de catalyseur Ni/SiH dans le benzène à 70°C et menée, avec agitation durant 10 heures en atmosphère d'hydrogène, a conduit à la formation exclusive de l'isobutoxytriéthylsilane avec un rendement de 89 %.

Il en est de même avec le propanal et le butanal, et nous avons obtenu, avec des rendements identiques, les propoxy- et butoxytriéthylsilanes exempts des composés énoxysiliciés correspondants.

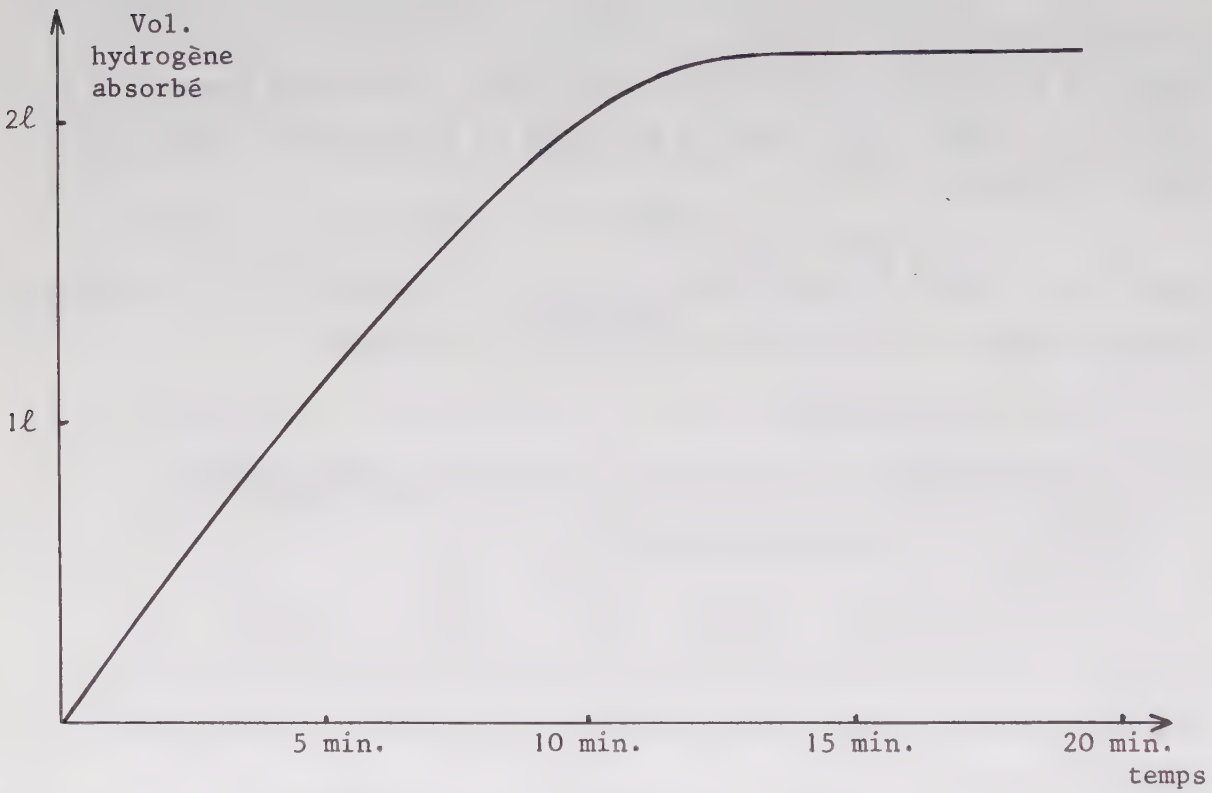
IV - ROLE CATALYTIQUE DE Ni/SiH DANS LES REACTIONS D'HYDROGENATION DES DOUBLES LIAISONS ETHYLENIQUES

Nous avons ainsi été amenés à mettre en évidence, de façon plus explicite, le rôle de catalyseur d'hydrogénation de ce nickel Ni/SiH. Nous avons étudié l'hydrogénation de différents composés éthyléniques, siliciés ou non siliciés :

L'hexène-1, l'heptène-1 et l'allylbenzène ont été hydrogénés totalement, sous pression atmosphérique et à température ambiante, sur le catalyseur Ni/SiH. Cette hydrogénation est effectuée dans la décaline, en présence ou non du triéthylsilane résiduel et du triéthylchlorosilane formé lors de la réduction du chlorure de nickel, elle dure environ une quinzaine de minutes pour 0,1 mole de composé éthylénique considéré (en présence d'une quantité de catalyseur Ni/SiH préparée à partir de 1 gramme de chlorure de nickel) (fig. 3).

A titre de comparaison, nous noterons les résultats concernant l'hydrogénation de ces mêmes composés sur le nickel de Raney commercial : avec des quantités environ dix fois plus importantes de catalyseur,

nous n'obtenons l'hydrogénation totale de 0,1 mole des composés considérés qu'au bout de 30 minutes environ.



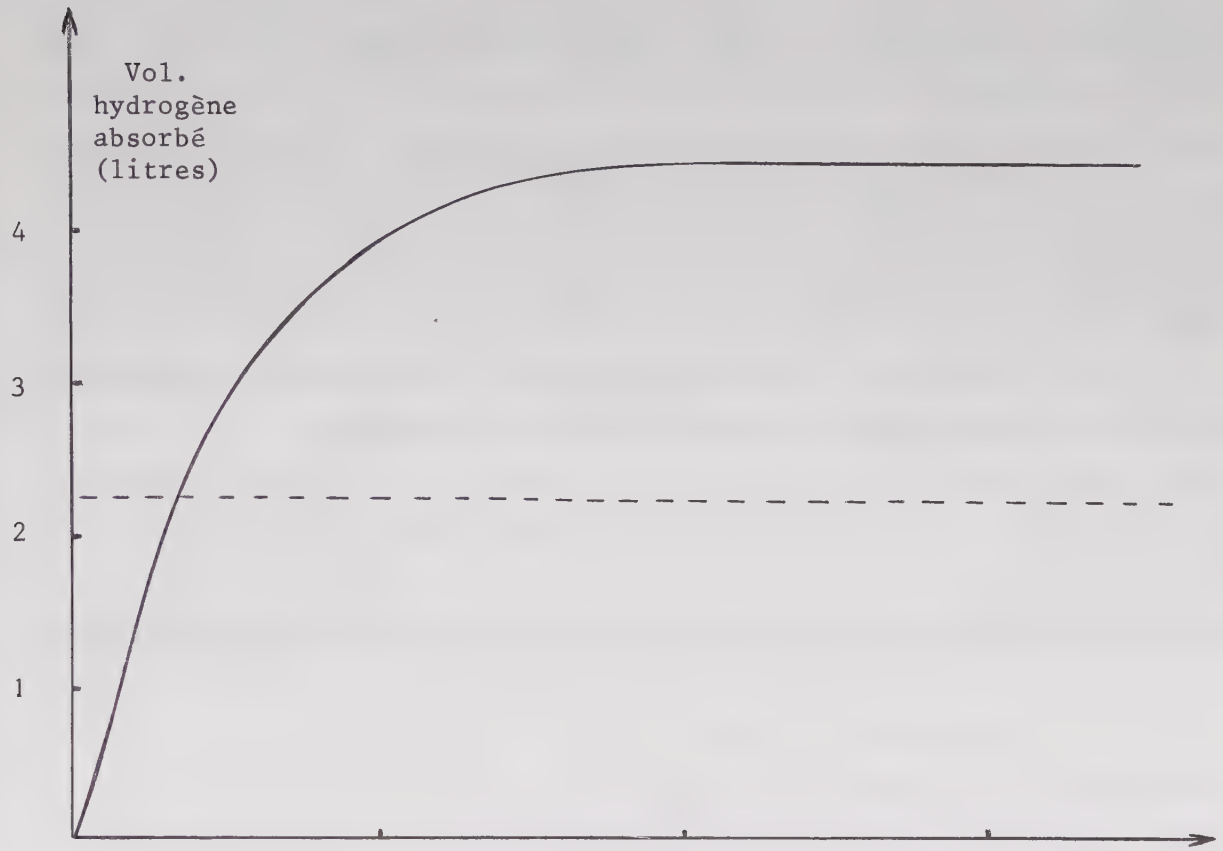
Hydrogénation de l'heptène-1 (0,1 mole)
Ni/SiH préparé à partir de 1 g. de $NiCl_2$

fig. 3

Le cyclohexène a également été hydrogéné sur ce catalyseur Ni/SiH et la fixation d'hydrogène sur 0,1 mole du composé éthylénique est totale en 18-20 minutes environ, avec une quantité de catalyseur identique.

Dans le cas du d-limonène, il y a hydrogénation totale des deux doubles liaisons ; celle de la double liaison extérieure au cycle se fait facilement, alors que celle de la double liaison intérieure est nettement plus longue à réaliser. Ainsi en opérant toujours avec la même quantité de catalyseur Ni/SiH, sur 0,1 mole de d-limonène, nous constatons l'absorption d'une quantité d'hydrogène correspondant à la saturation de la

première double liaison en moins de 20 minutes ; mais nous devons attendre encore plus de deux heures et demi avant que la saturation des deux doubles liaisons soit totale : le paramenthane obtenu a alors effectivement un pouvoir rotatoire nul (fig. 4).



Hydrogénation du D-Limonène (0,1 mole)
Ni/SiH préparé à partir de 1 g. $NiCl_2$

fig. 4

La même hydrogénation effectuée en présence d'un nickel de Raney commercial est nettement plus lente, même avec des quantités de catalyseur nettement supérieures, et conduit uniquement à la saturation de la double liaison extérieure au cycle, le produit formé étant alors le carvomenthène.

Nous avons, de la même façon, fixé une molécule d'hydrogène sur certains composés insaturés possédant un groupement triéthylsiloxylé fixé sur un des carbones éthyléniques, en présence de ce même catalyseur Ni/SiH. Ainsi 0,1 mole de triéthylsiloxy-1 propène-1 ou butène-1 a pu être hydrogénée de façon totale, à température ambiante et à la pression atmosphérique, en 30-40 minutes avec une quantité de catalyseur identique à celle utilisée plus haut.

Dans le cas du triéthylsiloxy-2 phényl-1 propène-1 la saturation de la double liaison, ici trisubstituée, est plus longue et nécessite 5 heures, avec la même quantité de catalyseur, pour 0,025 mole du composé énoxysilicié en solution dans le cyclohexane porté à la température de 60°C.

Les dérivés siliciés obtenus lors de ces dernières hydrogénations ont bien été identifiés aux alcoxysilanes attendus.

V - REACTIONS EFFECTUEES EN PRESENCE DE DIVERS AUTRES CATALYSEURS AU NICKEL

1°/ Catalyseur Ni/SiSi :

Lors des essais précédents, nous avons utilisé un nickel obtenu par réduction du chlorure de nickel par le triéthylsilane ; et lorsque nous avons réalisé les réactions dans le benzène, en atmosphère d'azote ou d'argon, nous avons obtenu un pourcentage non négligeable d'énoxysilane quel que soit l'aldéhyde envisagé. Or le catalyseur Ni/SiH utilisé doit avoir adsorbé de l'hydrogène lors de sa préparation, et risque de catalyser l'hydrogénation d'une partie de l'énoxysilane formé transitoirement au cours de la réaction ; nous venons de voir, en effet, qu'en opérant en présence d'hydrogène, nous arrivons à obtenir de façon quantitative l'alcoxysilane.

Nous avons donc pensé que ce phénomène devrait moins intervenir en prenant comme agent de réduction de l'halogénure de nickel, un

disilane hexasubstitué.

$$NiX_2 \xrightarrow[\Delta]{R_3Si\text{-}SiR_3} \text{Catalyseur Ni/SiSi} + {}_2\,R_3SiX$$

Le chlorure de nickel a ainsi été réduit par le tétraéthyldiméthyldisilane ; le catalyseur au nickel obtenu s'est révélé ne pas être catalyseur des réactions d'hydrogénation de doubles liaisons éthyléniques, à la température ambiante. On pouvait donc s'attendre, en utilisant ce catalyseur lors de la réaction des silanes sur les aldéhydes en présence de benzène, à obtenir un mélange d'alcoxy- et d'énoxysilanes où la proportion de ce dernier serait plus forte que précédemment (cas du catalyseur Ni/SiH). Effectivement la réaction du triéthylsilane sur l'isobutanal, menée dans le benzène, sur le catalyseur Ni/SiSi, conduit avec un rendement de 85 % à un mélange composé de 54% d'isobutoxytriéthylsilane et 45% d'isobutènoxytriéthylsilane contre respectivement 92 et 8 % dans le cas du catalyseur Ni/SiH. Nous avons donc, dans une certaine mesure, orienté la réaction dans le sens voulu, mais le pourcentage en énoxysilane désiré, bien qu'accru, est toujours minoritaire.

2°/ Catalyseurs au nickel "empoisonnés" par des dérivés sulfurés :

Le catalyseur Ni/SiH que nous avons utilisé précédemment ne nous a pas donné les résultats escomptés ; nous nous sommes aperçus, par la suite, que celui-ci devenait catalyseur d'hydrogénation des doubles liaisons éthyléniques, à la pression atmosphérique, lorsque la température du milieu dépassait un certain seuil (80°C environ).

Aussi avons-nous essayé d'orienter la réaction du triéthylsilane sur les aldéhydes vers la formation si possible quantitative de l'énoxysilane, en utilisant d'autres catalyseurs. Nous avons cherché, pour éviter une hydrogénation possible du dérivé non saturé silicié formé initialement, à désactiver le catalyseur formé par réduction du chlorure de nickel, au moyen de

différents dérivés soufrés. Les catalyseurs au nickel "empoisonnés" par des dérivés soufrés nous ont donné des résultats intéressants. Nous avons ainsi réalisé le traitement de $NiCl_2$ par $HSiEt_3$ en présence de sulfure de carbone, de thiophénol, de sulfure de diéthyle ou simplement de soufre. Nous avons, d'autre part, obtenu un catalyseur ayant des propriétés similaires en effectuant une réduction du sulfure de nickel par le triéthylsilane.

Nous donnons dans le tableau XVII, les résultats concernant l'action du triéthylsilane sur l'isobutanal, en présence de ces différents catalyseurs. La réaction a été effectuée en l'absence de solvant, les réactifs ayant été mélangés au départ en présence de catalyseur. Le dégagement d'hydrogène a été recueilli sur cuve à eau, et nous a permis de suivre l'évolution de la réaction.

TABLEAU XVII

REACTIONS DE $HSiEt_3$ SUR L'ISOBUTANAL, EFFECTUEES EN PRESENCE DE DIVERS CATALYSEURS AU NICKEL

Catalyseur	$Me_2CHCH_2-OSiEt_3$ (%)	$Me_2C=CH-OSiEt_3$ (%)
Ni/CS_2	48	52
Ni/PhSH	43	57
Ni/Et_2S(0,5g)	21	79
Ni/S	44	56
Ni/NiS	36	64

- Isobutanal (0,1 mole) + Triéthylsilane (0,1 mole) + Catalyseur
- Température du bain : 120-130°C

VI - ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA QUANTITE DE DERIVE SULFURE MISE EN JEU POUR LA PREPARATION DU CATALYSEUR SUR L'EVOLUTION DE LA REACTION.

L'emploi du catalyseur Ni/Et_2S, obtenu par traitement avec 0,5 gramme de sulfure d'éthyle, nous a donné de loin le meilleur résultat.

Nous nous sommes donc intéressés plus particulièrement à ce dernier, et nous avons été amenés à étudier l'influence de la quantité de sulfure de diéthyle servant à désactiver le catalyseur, sur les proportions d'alcoxy- et d'énoxysilanes formés lors de la réaction du triéthylsilane sur l'isobutanal.

Nous avons ainsi effectué une série d'essais avec des catalyseurs "empoisonnés" par des quantités croissantes de sulfure d'éthyle allant de 0,15 gramme à 3 grammes. Nous avons résumé dans le tableau XVIII les résultats obtenus lors de ces différentes réactions. Nous y avons mentionné, en fonction de "l'empoisonnement", la durée totale de la réaction, le volume d'hydrogène dégagé (recueilli sur cuve à eau et ramené aux conditions normales de température et de pression), ainsi que le pourcentage en énoxysilane observé par RMN dans les produits de fin de réaction. Ces résultats ont été reportés sur un graphique que nous avons reproduit ci-après (fig. 5).

Nous constatons que pour un "empoisonnement" faible (0,5 g Et_2S), nous obtenons un pourcentage en énoxysilane remarquable par rapport à ceux obtenus en préparant le catalyseur en présence d'autres dérivés soufrés tels que CS_2 ou PhSH. En effet, avec une quantité de sulfure de diéthyle de l'ordre de 0,15 gramme, nous obtenons déjà un pourcentage en énoxysilane de 61 %. Ce pourcentage croît rapidement de 61 à 83 % quand on passe de 0,15 à 0,7 gramme de sulfure de diéthyle. Mais si nous continuons à augmenter la quantité du composé sulfuré de 0,7 à 3 grammes, nous n'accroissons plus guère le pourcentage de composé insaturé : de 83 à 86-87 % environ ; par contre la vitesse de la réaction décroît de façon nette avec la quantité de sulfure d'éthyle ajouté au catalyseur, et la durée totale de la réaction

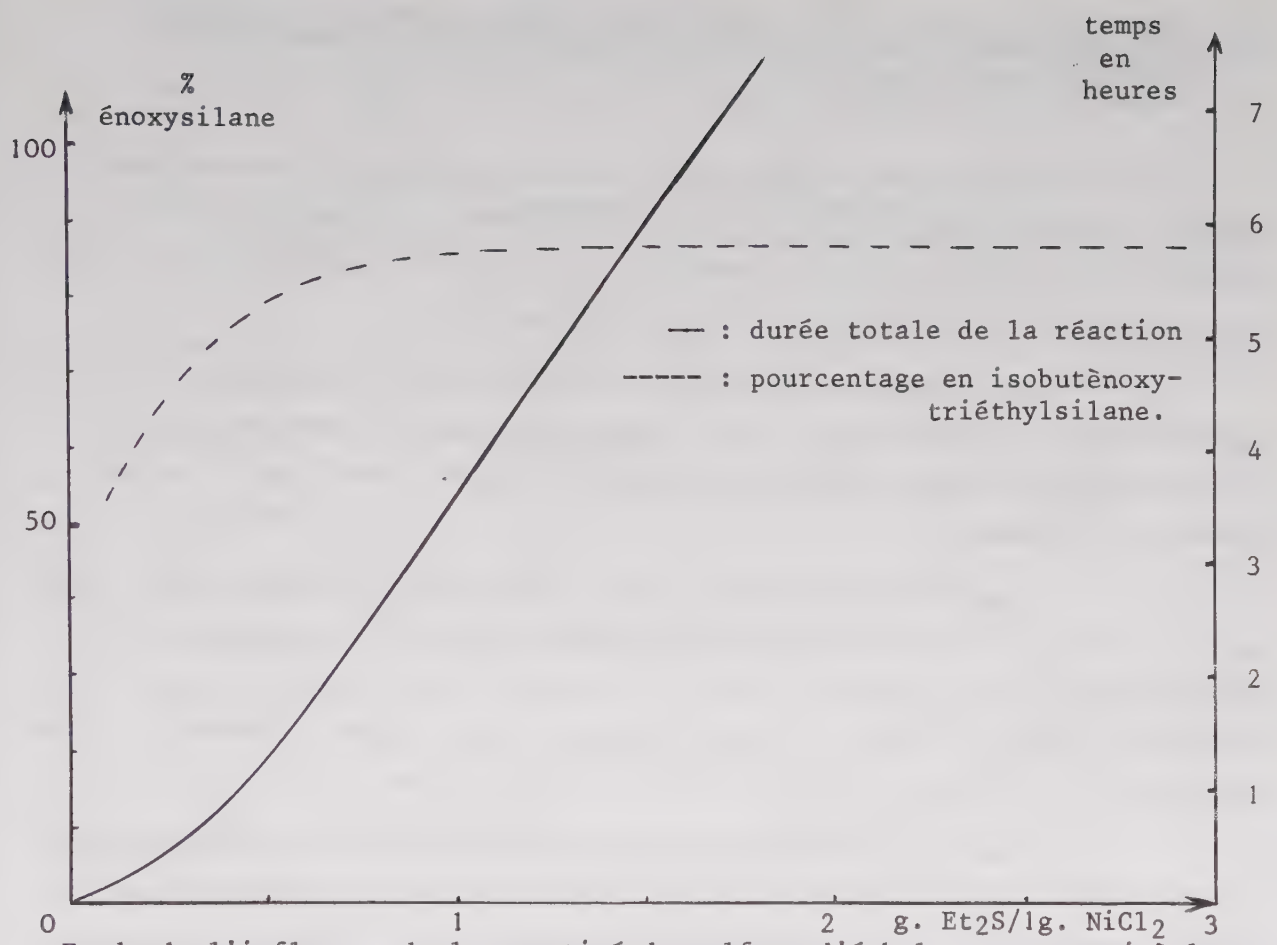
TABLEAU XVIII

INFLUENCE DE LA QUANTITE DE SULFURE D'ETHYLE UTILISEE LORS DE LA PREPARATION DU CATALYSEUR Ni/Et_2S SUR L'EVOLUTION DE LA REACTION ENTRE $HSiEt_3$ ET L'ISOBUTYRALDEHYDE

Quantité d'Et_2S (en grammes) *	Durée totale de la réaction **	Pourcentage en Isobuténoxysilane **	Volume d'hydrogène dégagé
0,15	10 min.	61	$1,45_0$ 1.
0,3	25 min.	71	$1,65_0$ 1.
0,5	55 min.	79	$1,85_0$ 1.
0,7	2 h	83	$1,90_0$ 1.
0,9	3 h 1/4	83	$1,95_0$ 1.
1,2	4 h 1/4	84	$2,00_0$ 1.
1,6	6 h 1/4	86	$2,05_0$ 1.
2	8 h	87	$2,05_0$ 1.
3	24 h	86	$2,05_0$ 1.

* Le catalyseur Ni/Et_2S est obtenu par traitement de 1 g de $NiCl_2$ par 5 g de $HSiEt_3$, en présence de sulfure d'éthyle, dont la quantité est précisée dans cette colonne, durant 16 heures.

** La durée et le pourcentage d'énoxysilane, indiqués, correspondent au terme de la réaction suivie par le dégagement gazeux.



Etude de l'influence de la quantité de sulfure d'éthyle ayant servi à la préparation du catalyseur Ni/Et_2S sur le pourcentage d'énoxysilane obtenu après réaction.

fig. 5

qui était de 10 minutes pour un "empoisonnement" par 0,15 gramme de sulfure de diéthyle passe à 2 heures pour 0,7 gramme, à 8 heures pour 2 grammes et à 24 heures environ pour 3 grammes.

Nous voyons ainsi, sur le graphique, que nous obtenons un pourcentage pratiquement optimum d'isobuténoxytriéthylsilane, tout en conservant une vitesse de réaction relativement grande, en réalisant la désactivation au moyen d'une quantité modérée (0,7 g.) de sulfure de diéthyle.

VII - ACTION DES TRIALKYLSILANES SUR DIVERS AUTRES ALDEHYDES EN PRESENCE DU CATALYSEUR Ni/Et_2S

Le catalyseur étant celui retenu plus haut, c'est-à-dire obtenu par traitement de $NiCl_2$ en présence d'une quantité moyenne de sulfure d'éthyle (0,7 g.) nous avons été amenés à faire réagir le triéthylsilane, de façon analogue, sur différents aldéhydes aliphatiques.

Les résultats concernant ces différentes réactions ont été reportés dans le tableau XIX ; nous y avons mentionné le rendement global de formation du mélange alcoxy- et énoxysilanes isolé ainsi que la composition de ce mélange.

Nous pouvons constater que le pourcentage d'énoxysilane formé dans le cas des aldéhydes aliphatiques linéaires est de l'ordre de 65-70 %, hormis dans le cas du propanal où il est de 85 %. Mais celui-ci atteint 85 % et dépasse même 90 % dans le cas des aldéhydes aliphatiques possédant un noyau aromatique lié à l'atome de carbone situé en α du groupe carbonyle.

Dans le cas d'aldéhydes ne possédant pas d'atome d'hydrogène sur l'atome de carbone situé en α de la fonction aldéhydique, nous n'avons isolé qu'un seul dérivé, l'alcoxysilane correspondant à l'addition du silane sur le groupe carbonyle de l'aldéhyde.

Nous devons préciser que l'énoxysilane, obtenu lors des différentes réactions, est constitué par un mélange des deux formes isomères cis et trans lorsqu'elles sont possibles. Nous pouvons aisément séparer celles-ci, analytiquement, par chromatographie en phase gazeuse, en opérant avec des colonnes Carbowax 20 M à 20 % sur support chromosorb, et ainsi doser dans le mélange obtenu les pourcentages respectifs de l'alcoxysilane et des deux isomères géométriques de l'énoxysilane. Ces pourcentages peuvent être, également, déterminés par R.M.N. Nous donnons dans le tableau XX la composition du composé énoxysilicié obtenu lors de ces différentes réactions. Nous pouvons constater, dans tous les cas, que la formation de l'isomère trans est défavorisée au

TABLEAU XIX

COMPOSITION, DETERMINEE PAR R.M.N. , DU MELANGE FORME LORS DES REACTIONS DE $HSiEt_3$ SUR LES ALDEHYDES ALIPHATIQUES (Cat^r Ni/Et_2S)

Aldéhyde *	Rendement (I + II)	Composition (%)	
		$R'RCH-CH_2-OSiEt_3$ (I)	$R'RC=CH-OSiEt_3$ (II)
Propanal	78	15	85
Butanal	84	36	64
Isobutanal	79	17	83
Pentanal	82	37	63
Hexanal	84	31	69
Heptanal	80	28	72
Octanal	77	32	68
Phényl-3 propanal	84	36	64
Phényléthanal	81	11	89
Phényl-2 propanal	92	23	77
Diphényléthanal	93	9	91
Diméthyl-2,2 propanal	84	100	-

* 0,1 mole Aldéhyde + 0,1 mole Triéthylsilane + Ni/Et_2S

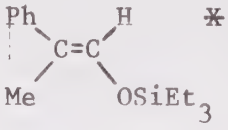
profit de celle de la forme cis.

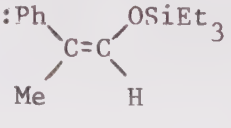
TABLEAU XX

COMPOSITION, DETERMINEE PAR R.M.N. , DE L'ENOXYSILANE FORME LORS DE LA REACTION DE $HSiEt_3$ SUR LES ALDEHYDES ALIPHATIQUES (Cat^r. Ni/Et_2S)

Aldéhyde[+]	Enoxysilane	
	forme cis (%)	forme trans (%)
Propanal	81	19
Butanal	82	18
Pentanal	85	15
Hexanal	80	20
Heptanal	81	19
Octanal	79	21
Phényl-3 propanal	76	24
Phényléthanal	73	27
Phényl-2 propanal	71 ✱	29 ✱✱

+ 0,1 mole d'aldéhyde + 0,1 mole $HSiEt_3$ + Cat^r Ni/Et_2S(1g $NiCl_2$)

✱ Isomère "cis" : 

✱✱ Isomère "trans" : 

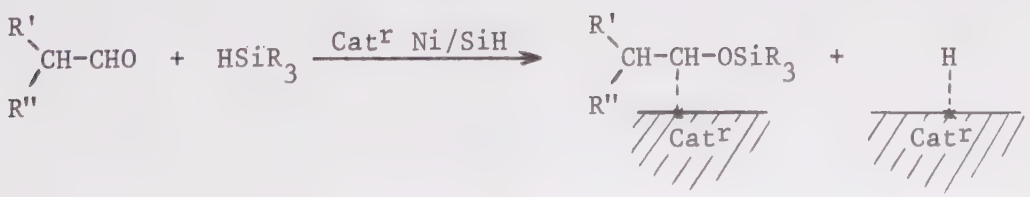
VIII - DISCUSSION

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, qu'en utilisant le catalyseur Ni/SiH, lors de la réaction des silanes $HSiR_3$ sur les aldéhydes aliphatiques, réalisée en l'absence de solvant, nous avions deux évolutions, l'une conduisant à la formation de l'alcoxysilane, l'autre à celle d'éther-oxyde et d'hexaalkyldisiloxane. L'étude de la réaction effectuée en présence de catalyseur Ni/SiH, dans un solvant peu ou pas chimisorbé sur le catalyseur (ex : hexane ou cyclohexane), montre que dans ce cas les deux évolutions précédentes interviennent encore ; par contre, si nous utilisons, comme solvant, un hydrocarbure aromatique (ex : benzène ou toluène), l'évolution conduisant à l'éther-oxyde et au siloxane est totalement supprimée, et la formation de l'alcoxysilane se trouve alors accompagnée de celle d'énoxysilane en proportion non négligeable (de 10 à 25 % environ).

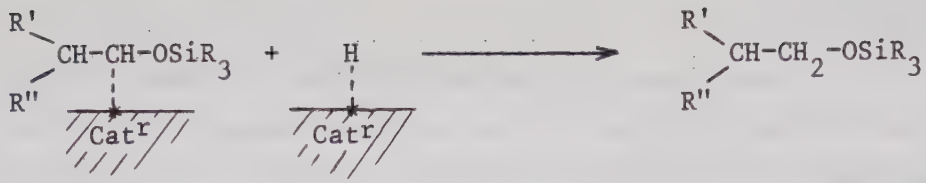
Nous avons pu faire croître de façon appréciable le pourcentage relatif de cet énoxysilane dans le mélange formé, en réalisant la réaction en présence d'autres catalyseurs au nickel.

La modification de la nature de la surface catalytique amène des différences importantes quant aux évolutions observées, et, suivant le catalyseur au nickel utilisé, les pourcentages d'alcoxy- et d'énoxysilanes obtenus varient de façon sensible.

Ainsi, quand les conditions expérimentales sont propices à l'hydrogénation, on obtient un fort pourcentage d'alcoxysilane (ex : Cat^r Ni/SiH) ; cet alcoxysilane peut provenir d'une hydrogénation intervenant postérieurement à la formation de l'énoxysilane, mais il peut aussi avoir, éventuellement, pour origine, en partie tout au moins, une évolution du type déjà observé au chapitre I, à savoir :



puis :

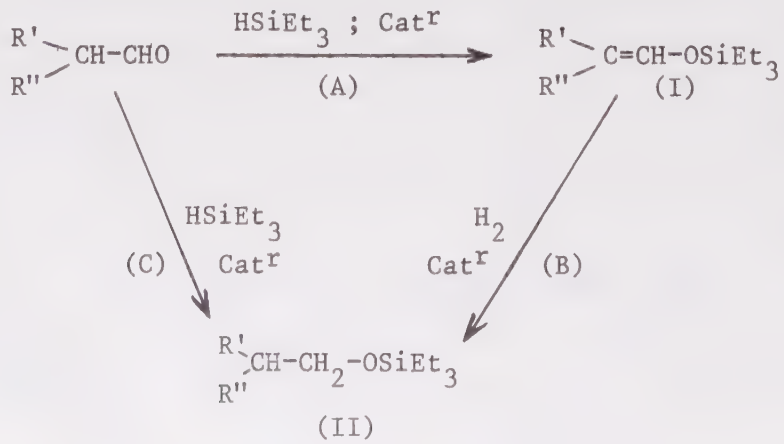


Ceci est nécessairement le cas pour la réaction du silane $HSiR_3$ sur le diméthyl-2,2 propanal, $Me_3C\text{-}CHO$, qui conduit uniquement à l'alcoxysilane, sans qu'il puisse se former intermédiairement un énoxysilane.

Lorsque l'activité du catalyseur pour les hydrogénations est plus faible (ex : Cat^r Ni/SiSi qui s'est révélé pratiquement inapte pour les hydrogénations à température ambiante), nous observons un net accroissement du pourcentage en énoxysilane dans le mélange des produits formés.

L'utilisation de catalyseurs au nickel préparés en présence ou à partir de dérivés soufrés (ex : Ni/Et_2S ou Ni/NiS), a conduit à des résultats remarquables : le pourcentage en énoxysilane a pu atteindre, dans certains cas, 85 à 90 %.

Il semble donc que lors de l'action de $HSiR_3$ sur les aldéhydes aliphatiques, selon les catalyseurs au nickel utilisés, les réactions (A), (B) et (C) (mentionnées ci-dessous) se font plus ou moins facilement les unes que les autres, ce qui conduit à des résultats finals sensiblement différents.



Formation de l'alcoxysilane (II)

L'alcoxysilane (II) est formé, semble-t-il, selon deux voies différentes, au cours de ces réactions : hydrogénation de (I) au niveau du catalyseur (évolution B) ou obtention directe (évolution C) ; les quantités relatives du composé (II), obtenues respectivement selon ces deux évolutions, sont fonction du catalyseur utilisé.

Avec les catalyseurs au nickel souillés de dérivés sulfurés (Ni/Et_2S, Ni/NiS, etc), qui ne sont pas catalyseurs d'hydrogénation des doubles liaisons éthyléniques, l'évolution selon (B) doit se faire très faiblement, et le pourcentage de (II) dans le mélange isolé en fin de réaction (9 à 37 %) proviendrait essentiellement de l'évolution (C).

Lors des réactions réalisées avec les catalyseurs Ni/SiH ou Ni/SiSi, qui permettent les hydrogénations, soit dès la température ambiante (cas Ni/SiH), soit seulement à la température à laquelle nous opérons (cas Ni/SiSi), il y a formation d'un fort pourcentage d'alcoxysilane (II), qui peut dans ce cas provenir, pour une part, de l'hydrogénation de l'énoxysilane (I). Nous ne pouvons cependant pas préjuger des quantités formées selon les deux évolutions : (C) ou (A + B).

Formation de l'énoxysilane (I)

L'évolution (A) peut s'expliquer par un mécanisme débutant, comme pour les évolutions envisagées au chapitre I, par une attaque de l'atome d'oxygène du groupe carbonyle par l'atome de silicium de la molécule d'hydrogénosilane, au niveau du catalyseur, ce qui conduirait à la formation intermédiaire du radical $R'R''CH-\dot{C}H-OSiR_3$ lié au catalyseur. L'énoxysilane, $R'R''C=CH-OSiR_3$, serait alors obtenu par départ d'un atome d'hydrogène lié à l'atome de carbone situé en α du radical.

Dans le cas où l'un des groupes R' ou R'' est un atome d'hydrogène, nous avons observé, aisément par R.M.N. la formation de deux isomères

géométriques "cis" et "trans", avec prépondérance du "cis".

De façon à avoir une indication sur le pourcentage, à l'équilibre thermodynamique, des deux isomères géométriques d'un énoxysilane, le triéthylsiloxy-1 butène-1, Et-CH=CHOSiEt$_3$, nous avons porté à 85°C, dans CCl_4, un mélange des deux formes isomères (rapport cis / trans = 1/2), en présence d'un catalyseur, l'acide paratoluènesulfonique (APTS), de la façon décrite par STORK et HURDLICK (110). Cet équilibrage est compliqué par la formation concurrentielle d'aldéhyde et de composés à plus haut poids moléculaire, due au traitement par l'acide; l'équilibre, où l'isomère "cis" prédomine nettement, s'établit cependant plus rapidement que la formation de l'aldéhyde (111), et la valeur du rapport des quantités d'isomères (cis/trans) mesuré lorsqu'il n'y a plus d'évolution, est considérée par certains (110-111) comme une bonne approche de l'équilibre thermodynamique du mélange. La valeur trouvée (cis/trans = 65/35) risque cependant d'être un peu inférieure à la réalité, si nous notons que le composé "cis" devrait se scinder plus facilement que le composé "trans", d'après des considérations identiques à celles mentionnées par P. SALOMAA et P. NISSI, à propos de l'hydrolyse en milieu acide d'éthers vinyliques organiques (112).

Nous verrons, au chapitre VI, qu'un équilibrage réalisé, sans dégradation des dérivés, à 200°C sur charbon palladié, nous a donné pour valeur du rapport à l'équilibre : cis/trans ≃ 70/30.

Or la réaction du triéthylsilane sur le butanal, réalisée en présence du catalyseur Ni/SiH, ou Ni/Et$_2$S, conduit, à côté du butoxytriéthylsilane, à un pourcentage plus ou moins important, selon le catalyseur, de triéthylsiloxy-1 butène-1 constitué dans tous les cas essentiellement de forme "cis" (environ 82 % pour 18 % de forme "trans") qui est, d'après ce qui précède, le dérivé thermodynamiquement le plus stable.

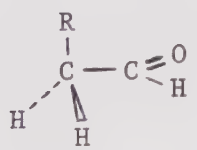
La réaction ne paraît pas pour autant être sous contrôle thermodynamique, car l'isomérisation de l'énoxysilane "trans" en "cis", sur le catalyseur Ni/SiH à la température où nous opérons (milieu à 90°C) ne semble pas se faire ; en effet en partant d'un mélange cis/trans 40/60 dans les mêmes conditions (solvant : benzène) aucune réaction d'isomérisation n'est décelée après

48 h de chauffage. Dans le cas du catalyseur Ni/Et_2S, nous n'avons pas décelé non plus d'isomérisation, après 24 heures à la température de 130°C.

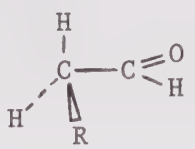
Quant à l'évolution de la réaction, il nous semble que l'on peut en donner l'interprétation suivante : les aldéhydes aliphatiques du type $R-CH_2-CHO$ paraissent avoir, sans doute à cause d'interactions dipolaires, pour conformation légèrement privilégiée, celle où la double liaison C=O d'une part et la liaison C-R d'autre part seraient à peu près en vis à vis (d'après une étude de R.M.N. de G.J. KARABATSOS et N. HSI (113), les aldéhydes de ce type seraient, à la température ambiante, constitués par environ 55 % de cette forme, les 45 % restants étant dans des conformations où un atome d'hydrogène serait en vis à vis du groupe C=O. Ces résultats sont en accord avec les conclusions d'autres auteurs utilisant des méthodes différentes : diffraction électronique (117), spectres de microondes (118), calculs par la méthode de WESTHEIMER (119).

Dans le milieu peu polaire et à la température où nous opérons, nous pouvons donc estimer que les pourcentages des deux conformères sont peu différents (50/50 environ).

Si on admet qu'au moment du placage sur le catalyseur, ces conformations sont à peu près conservées, nous avons deux cas à considérer, suivant que l'aldéhyde se présente sous les formes (a) ou (b).

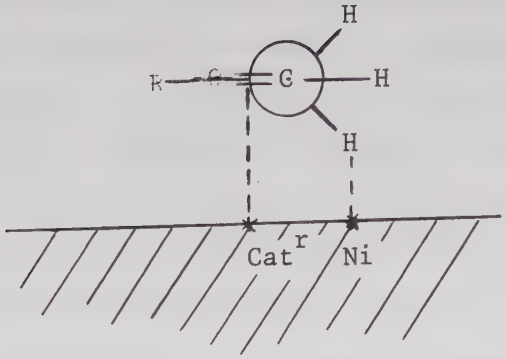


(a)

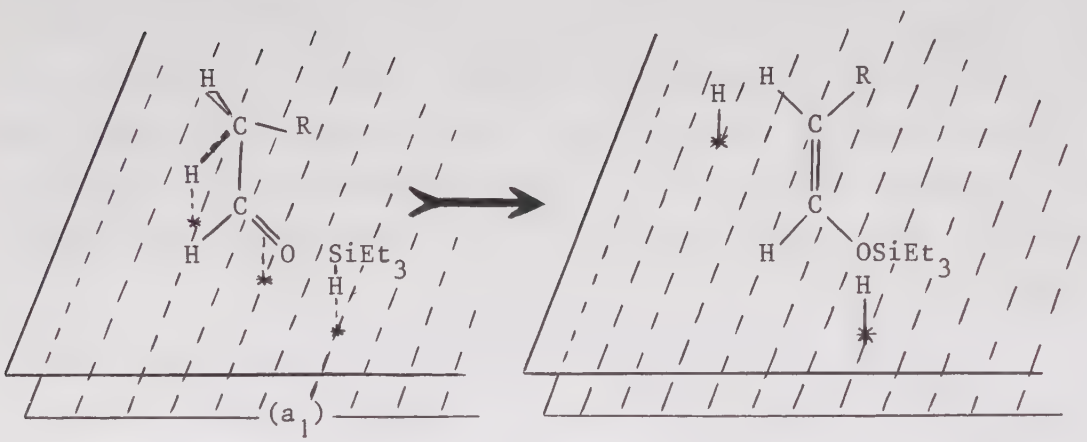


(b)

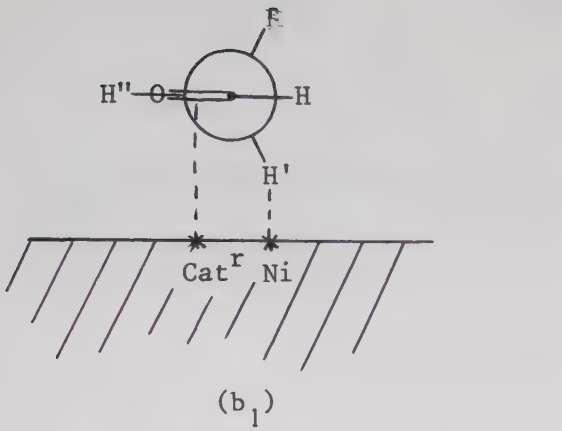
1) Le placage de (a) paraît devoir conduire à l'évolution mentionnée dans le schéma ci-après, qui aboutit à la formation de l'énoxytriéthylsilane de forme "cis", par perte d'un atome d'hydrogène situé sur l'atome de carbone lié au groupe carbonyle, lors de l'attaque de la molécule d'aldéhyde par $HSiEt_3$.



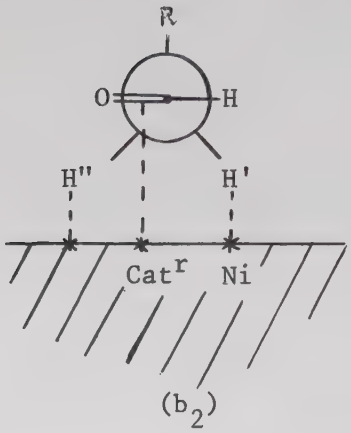
(a)



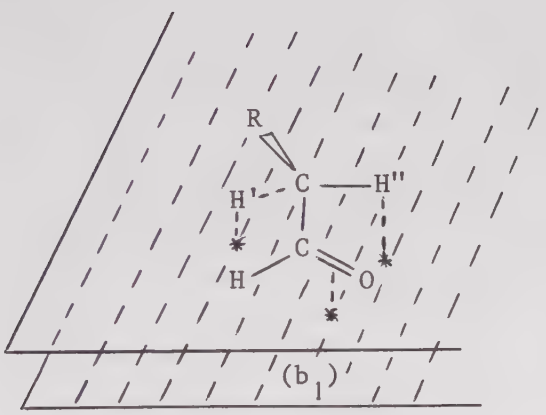
2) Pour les molécules d'aldéhydes de conformation (b), nous remarquerons que si au moment du placage, la conformation (b) était maintenue, on aurait (b_1) ; en fait, on s'aperçoit qu'ici, une légère rotation du groupe $-CH_2R$ va pouvoir amener les deux "H" en interaction avec le catalyseur, de sorte qu'apparaissent deux possibilités de formation d'énoxysilane (voir fig. b_2). Les deux atomes d'hydrogène H' et H" doivent alors pouvoir s'éliminer indifféremment, ce qui conduirait à un mélange des deux formes "cis" et "trans" de l'énoxysilane, que l'on peut, sans autres précisions, estimer en quantités égales.



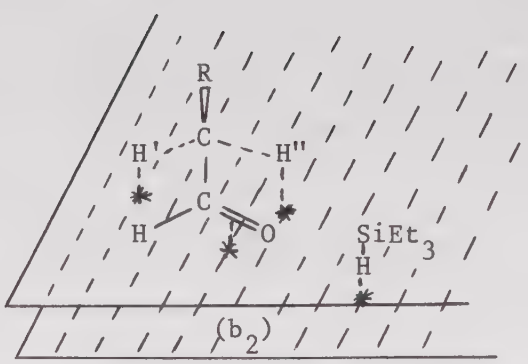
(b_1)



(b_2)



(b_1)



(b_2)

Selon cette hypothèse, par réaction du triéthylsilane sur un aldéhyde du type $R-CH_2-CHO$, on devra donc attendre pour l'énoxytriéthylsilane formé, un pourcentage de forme "cis" nettement supérieur à celui de la forme "trans", le rapport cis/trans pouvant être considéré comme voisin de 75/25. En fait, ce pourcentage de forme "cis" est même légèrement inférieur au pourcentage réellement observé ; il est en effet possible que la conformation (b) de l'aldéhyde conduise, lors de la réaction, non pas à la formation d'un mélange en quantités égales des deux isomères géométriques, mais à celle d'un mélange où la forme "cis", thermodynamiquement la plus stable, est prépondérante.

PARTIE EXPERIMENTALE

ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LES ALDEHYDES, DANS LE CYCLOHEXANE OU DANS L'HEXANE, EN PRESENCE DE Ni/SiH.

Les réactions de $HSiEt_3$ sur l'isobutanal, sont réalisées en présence de catalyseur Ni/SiH, dans le cyclohexane ou l'hexane, selon un mode opératoire identique à celui indiqué pour les réactions effectuées dans le benzène (voir ci-après). Dans ce cas, cependant, nous n'observons pas de dégagement gazeux. En fin de réaction, nous avons dû distiller l'ensemble (solvant + produits formés) en une seule fraction, pour éliminer le catalyseur, afin de réaliser directement sur le mélange le dosage des dérivés obtenus (isobutoxysilane et oxyde de butyle).

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Solvant	$\begin{matrix}Me\\Me\end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CH_2\text{-}OSiEt_3$ * (%)	$\left(\begin{matrix}Me\\Me\end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CH_2\right)_2O$ * (%)
Cyclohexane	82	18
Hexane	77	23

* Pourcentages relatifs déterminés par R.M.N.

ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LES ALDEHYDES ALIPHATIQUES, DANS LE BENZENE, EN PRESENCE DE Ni/SiH.

La réaction est effectuée dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome, et préservé de l'humidité par une colonne à chlorure de calcium. Un dispositif permettant de recueillir un dégagement gazeux sur cuve à eau a été adapté. Dans le ballon, mis sous atmosphère d'argon, on place le catalyseur Ni/SiH préparé par réduction de 1 gramme de chlorure de nickel par 5,5 grammes de triéthylsilane ; on ajoute 50 cm^3 de benzène et 11,6 grammes (0,1 mole) de triéthylsilane ; puis on verse, goutte à goutte 0,1 mole de l'aldéhyde, en 30 minutes environ, dans le milieu chauffé par un bain d'huile porté à 100-110°C. Nous poursuivons le chauffage à cette température durant 2-3 heures environ, jusqu'à cessation du dégagement gazeux. Le benzène est éliminé par distillation, puis le mélange réactionnel est rectifié.

Nous donnons, ci-après, dans le cas des différents aldéhydes envisagés, la quantité de mélange énoxysilane-alcoxysilane isolé par distillation, ainsi que ses caractéristiques et sa composition déterminée par R.M.N., en considérant pour les deux types de composés, les protons situés sur les atomes de carbone porteurs des groupes Et_3SiO-, qui présentent respectivement pour les alcoxy- et les énoxytriéthylsilanes des glissements chimiques vers 3-4 et 6-6,5 ppm (tableau XXI).

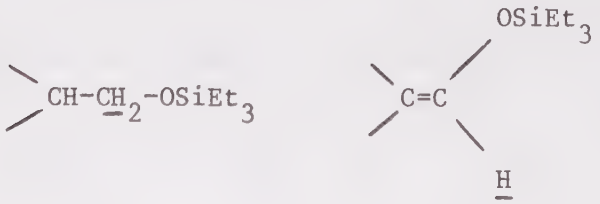


TABLEAU XXI

RCH_2CHO (0,1 M) $\xrightarrow[Cat^r\ Ni/SiH]{HSiEt_3\ (0,1\ M)}$ $R\text{-}CH_2\text{-}CH_2OSiEt_3$, $R\text{-}CH{=}CHOSiEt_3$ (H_2)

Aldéhyde	mélange alcoxysilane/énoxysilane								
				Composition relative (R.M.N.)					
				alcoxysilane		énoxysilane			
	Eb	n_D^{20}	Rdt %		%		%	trans	cis
Propanal	Eb_{28}=76-78°C	1,4205	84	$EtCH_2OSiEt_3$	84	$MeCH{=}CH_2OSiEt_3$	16	21	79
Isobutanal	Eb_{23}=79-82°C	1,4211	87	$iPrCH_2OSiEt_3$	92	$Me_2C{=}CHOSiEt_3$	8	-	-
Butanal	Eb_{22}=85-89°C	1,4238	81	$PrCH_2OSiEt_3$	84	$EtCH{=}CHOSiEt_3$	16	20	80
Pentanal	Eb_{25}=105-110°C	1,4284	84	$BuCH_2OSiEt_3$	73	$PrCH{=}CHOSiEt_3$	27	21	79
Heptanal	Eb_{24}=131-134°C	1,4328	87	$Hex\ CH_2OSiEt_3$	83	$Pent\ CH{=}CHOSiEt_3$	17	22	78
Octanal	Eb_1=100-104°C	1,4346	84	$Hept\ CH_2OSiEt_3$	87	$Hex\ CH{=}CHOSiEt_3$	13	19	81
Phényl-3 propanal	$Eb_{1,5}$=115-117°C	1,4851	85	$Ph(CH_2)_2CH_2OSiEt_3$	85	$PhCH_2CH{=}CHOSiEt_3$	15	23	77
Phényléthanal	Eb_1=110-113°C	1,4888	83	$PhCH_2CH_2OSiEt_3$	82	$PhCH{=}CHOSiEt_3$	18	31	69
Phényl-2 propanal	$Eb_{0,6}$=112-113°C	1,4904	78	$PhCH_2CH_2OSiEt_3$	78	$PhC(Me){=}CHOSiEt_3$	22	(H et CH_2) 69	(H et CH_3) 31
Diphényléthanal	Eb_1=157-159°C	1,5432	91	$Ph_2CHCH_2OSiEt_3$	74	$Ph_2C{=}CHOSiEt_3$	26		
Diméthyl-2,2 propanal (✳)	Eb_{27}=94°C	1,4198	82	$Me_3CCH_2OSiEt_3$	100				

(✳) Réf. litt. (21) : Eb_{760} = 178,5°C n_D^{20} = 1,4181 d_4^{20} = 0,8115

ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LES ALDEHYDES ALIPHATIQUES, EN ATMOSPHERE D'HYDROGENE-CATALYSEUR Ni/SiH.

La réaction est effectuée dans un vase à hydrogénation placé sur un appareil à agitation à secousses, et relié à un réservoir d'hydrogène. Le vase possède une double enveloppe permettant, par une circulation d'eau chaude, de porter le milieu réactionnel à la température choisie. Nous avons, ainsi, agité un mélange de 0,1 mole de triéthylsilane et de 0,1 mole d'aldéhyde, en solution dans 50 cm^3 de benzène, en présence de catalyseur Ni/SiH durant 10 heures à la température de 70°C. Après ce laps de temps, il y a disparition totale en infrarouge de la bande d'absorption du groupe carbonyle, et la quantité d'hydrogène dans le réservoir n'a pas varié. Après avoir éliminé le solvant, ainsi que le triéthylsilane résiduel et le chlorotriéthylsilane formé lors de la réduction du chlorure de nickel, si cela n'avait pas déjà été effectué avant la réaction, nous obtenons par distillation l'alcoxysilane de façon quasi-quantitative :

Propanal : 15,2 g de triéthylsiloxy-1 propane $PrOSiEt_3$ (Rdt : 87%) sont obtenus par distillation.

Eb_{25} = 75-76°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4175 $\quad d_4^{20}$ = 0,816

Réf.litt.(21) :

Eb_{760} = 175°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4177 $\quad d_4^{20}$ = 0,8159

Isobutanal : Obtention de 16,8 g(Rdt : 89 %) de triéthylsiloxy-1 méthyl-2 propane $iPrCH_2OSiEt_3$

Eb_{25} = 81-82°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4189 $\quad d_4^{20}$ = 0,811

Réf.litt.(21) :

Eb_{760} = 186°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4184 $\quad d_4^{20}$ = 0,812

Butanal : 16,9 g de triéthylsiloxy-1 butane $BuOSiEt_3$ (Rdt : 90 %) sont obtenus.

Eb_{25} = 93°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4219 $\quad d_4^{20}$ = 0,819

Réf.litt.(21) :

Eb_{760} = 194°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4210 $\quad d_4^{20}$ = 0,818

HYDROGENATION DE COMPOSES ETHYLENIQUES SUR CATALYSEUR Ni/SiH.

L'hydrogénation a été réalisée dans le même appareil que précédemment. La préparation et la manipulation du catalyseur doivent être effectuées en atmosphère d'argon. Après avoir ajouté, sur le catalyseur, le composé à hydrogéner, nous devons balayer l'atmosphère du vase par un courant d'hydrogène, avant de réaliser l'hydrogénation.

Heptène-1 : Le catalyseur Ni/SiH a été obtenu par réduction de 1 gramme de chlorure de nickel. Après avoir ajouté 30 grammes de décaline, nous avons éliminé, par distillation sous vide, le triéthylsilane résiduel et le triéthylchlorosilane formé. 0,1 mole d'heptène-1 est alors ajoutée (9,8 g) au mélange décaline-catalyseur et l'ensemble est agité sous atmosphère d'hydrogène à température ambiante. L'absorption d'hydrogène en fonction du temps est reportée sur la figure 3 (p. 82). Après la fin de cette absorption, nous avons recueilli par distillation 9,1 g d'heptane :

Eb_{760} = 98-99°C $\quad n_D^{20}$ = 1,3882 (litt. : n_D^{20} = 1,3876)

Le spectre IR est identique à celui d'un échantillon commercial.

Hexène-1 : En réalisant l'hydrogénation de 0,1 mole (8,4 g) d'hexène-1 en solution dans la décaline (30 g) sur la même quantité de catalyseur, 2230 cm^3 d'hydrogène ont été absorbés en 12 minutes environ à la température ambiante et nous avons obtenu par distillation 7,8 grammes d'hexane :

Eb_{760} = 67-68°C $\quad n_D^{20}$ = 1,3745 (Réf.litt. : n_D^{20} = 1,37486)

Allylbenzène : Suivant le même mode opératoire que précédemment, 2270 cm^3 d'hydrogène ont été absorbés en 13 minutes pour hydrogéner 0,1 mole (11,8 g) d'allylbenzène. Par distillation, nous recueillons 11,3 grammes de propylbenzène.

Eb_{760} = 159-160°C n_D^{20} = 1,4912 (litt. n_D^{20} = 1,4920)

Cyclohexène : Hydrogénation de 0,1 mole de cyclohexène (7,6 g) en 18-20 minutes et obtention de 6,9 grammes de cyclohexane.

Eb_{760} = 81-82°C n_D^{20} = 1,4260 (litt. n_D^{20} = 1,4266)

Limonène : Sur le graphique de la fig. 4 (p.83) ; nous avons représenté l'absorption d'hydrogène en fonction du temps, lors de l'hydrogénation de 0,1 mole (13,6 g) de D-limonène ($\{\alpha\}_D^{20}$ = + 124,3° pour $\{\alpha\}_D^{20}$ = + 125,6° théorique).

Après 3 heures environ, nous n'avons plus d'absorption d'hydrogène et le mélange est alors distillé. On obtient 12,4 grammes de paramenthane.

Eb_{25} = 73°C n_D^{20} = 1,4391 (litt. n_D^{20} = 1,4375 $\{\alpha\}_D^{20}$ = 0°)

Triéthylsiloxy-1 butène-1 $Et-CH=CH-OSiEt_3$:

Dans le cas de ce composé, en solution dans 50 cm^3 de cyclohexane, l'hydrogénation de 0,1 mole (18,6 g) demande 35 minutes environ à la température ambiante. Après avoir éliminé le solvant, on récupère par distillation 17,6 grammes de triéthylsiloxy-1 butane.

Eb_{25} = 89-91°C n_D^{20} = 1,4218 (litt. (21) Eb_{760}=193,8°C n_D^{20}=1,4210)

Phényl-1 triéthylsiloxy-2 propène-1 $Ph-CH=\underset{\underset{Me}{|}}{C}-OSiEt_3$:

L'hydrogénation de 0,025 mole (6,2 g) de ce composé, en solution dans 30 cm^3 de cyclohexane, en présence de catalyseur préparé par

réduction de 1 gramme de chlorure de nickel, demande 5 heures à la température de 60°C. Par distillation, nous avons obtenu 5,7 grammes de phényl-1 triéthylsiloxy-2 propane.

$Eb_{0,5}$ = 105°C n_D^{20} = 1,4805 (litt. (38) $Eb_{2,5}$ = 119°C n_D^{20} = 1,4810)

ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR L'ISOBUTANAL EN PRESENCE D'AUTRES CATALYSEURS AU NICKEL.

CATALYSEUR Ni/SiSi :

Le catalyseur ayant été préparé à partir de 1 gramme de chlorure de nickel selon le mode opératoire décrit précédemment (p. 84), nous avons ajouté à celui-ci 50 cm^3 de benzène et opéré de la même façon qu'avec le catalyseur Ni/SiH en atmosphère d'argon. Nous avons obtenu 16 grammes d'un mélange constitué par l'énoxy- et l'alcoxysilane, passant à 85-87°C sous 25 mm Hg, (n_D^{20} = 1,4266). Un dosage, réalisé par R.M.N. , nous a donné :

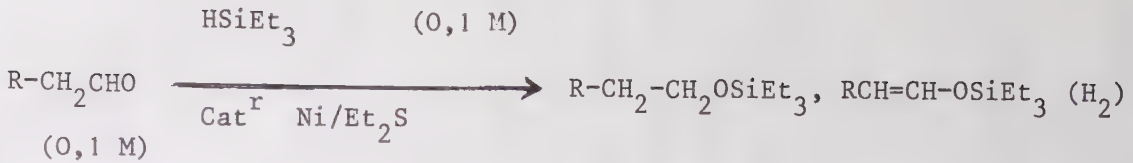
$(Me)_2CH-CH_2OSiEt_3$: 54 %

$(Me)_2C=CH-OSiEt_3$: 46 %

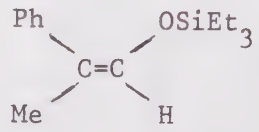
CATALYSEURS AU NICKEL "OBTENUS PAR TRAITEMENT EN PRESENCE OU A PARTIR DE DERIVES SOUFRES" :

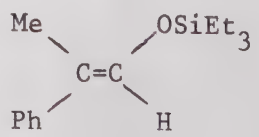
La préparation de ces différents catalyseurs a été décrite précédemment (p.85). Aux catalyseurs ainsi préparés, nous avons ajouté 0,1 mole de triéthylsilane et 0,1 mole d'isobutanal, puis porté l'ensemble au reflux du triéthylsilane (bain d'huile à 130°C). L'évolution de la réaction est suivie par le dégagement gazeux. Dans tous les cas, nous avons récupéré par distillation une seule fraction importante avec un rendement, à peu près constant, de 82 à 86 %. La composition du mélange obtenu, suivant la nature du catalyseur utilisé, a été donnée dans les tableaux XVII et XVIII.

TABLEAU XXII



Aldéhyde	mélange alcoxysilane/énoxysilane								
	Eb	n_D^{20}	Rdt %	Composition relative (R.M.N.)					
				alcoxysilane	%	énoxysilane	%	trans	cis
Propanal	Eb_{25}=75-79°C	1,4295	78	Pr-$OSiEt_3$	15	Me-CH=CH-$OSiEt_3$	85	19	81
Butanal	Eb_{25}=89-93°C	1,4311	84	Bu-$OSiEt_3$	36	Et-CH=CH-$OSiEt_3$	64	18	82
Isobutanal	Eb_{24}=82-86°C	1,4298	79	Me_2CH-CH_2OSiEt_3	17	Me_2C=CH-$OSiEt_3$	83	17	83
Pentanal	Eb_{24}=101-104°C	1,4329	82	Pent -$OSiEt_3$	37	Pr-CH=CH-$OSiEt_3$	85	37	63
Hexanal	Eb_{24}=117-120°C	1,4358	84	Hex -$OSiEt_3$	31	Bu-CH=CH-$OSiEt_3$	80	31	69
Heptanal	Eb_{30}=132-137°C	1,4393	80	Hep -$OSiEt_3$	28	Pent -CH=CH-$OSiEt_3$	81	28	72
Octanal	Eb_{28}=149-154°C	1,4399	77	Oct -$OSiEt_3$	32	Hex -CH=CH-$OSiEt_3$	79	32	68
Phényléthanal	Eb_1 =115-116°C	1,4977	81	Ph-CH_2-CH_2-$OSiEt_3$	11	Ph-CH=CH-$OSiEt_3$	73	11	89
Phényl-3 propanal	Eb_{25}=168-172°C	1,4928	84	Ph-CH_2-CH_2-CH_2-$OSiEt_3$	36	Ph-CH_2-CH=CH-$OSiEt_3$	64	24	76
Phényl-2 propanal	$Eb_{0,6}$=113-115°C	1,5042	92	Ph-CH(Me)-CH_2-$OSiEt_3$	23	Ph-C(Me)=CH-$OSiEt_3$	77	29 ✱	71 ✱
Diphényléthanal	Eb_3 =161-163°C	1,5533	93	Ph_2-CH-CH_2-$OSiEt_3$	9	Ph_2-C=CH-$OSiEt_3$	91		

✱ Trans : 

Cis : 

ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR DIVERS ALDEHYDES EN PRESENCE DE CATALYSEUR AU NICKEL Ni/Et_2S.

Le catalyseur Ni/Et_2S utilisé ici, correspond au catalyseur préparé en présence de 0,7 gramme de sulfure d'éthyle. Les conditions de réaction sont les mêmes que celles signalées dans le paragraphe précédent. Nous donnons dans le tableau XXII , pour les différents aldéhydes considérés, la quantité de mélange d'alcoxy- et énoxysilanes obtenue, les caractéristiques de ce mélange ainsi que sa composition déterminée par R.M.N.

CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES ENOXYSILANES OBTENUS ; RECOUPEMENT DE STRUCTURE.

Les fréquences des bandes d'absorption infrarouge, caractéristiques des énoxytriéthylsilanes et concernant les vibrations de valence $\nu(C=C)$, $\nu(C-O)$ et $\nu(C-H)$éthylénique sont reportées dans le tableau XXIII.

Nous donnons dans les tableaux XXIV et XXV , les positions des signaux caractéristiques en R.M.N. de ces mêmes énoxysilanes.

Nous avons confirmé les structures des dérivés alcoxysiliciés et énoxysiliciés formés au cours des différentes réactions du triéthylsilane sur les aldéhydes aliphatiques, en synthétisant ceux-ci par d'autres voies (voir méthodes de préparation p. 24 et 25).

Les énoxysilanes ont ainsi été obtenus selon deux modes opératoires :

- Action du triéthylsilane sur les aldéhydes α-éthyléniques en présence d'acide chloroplatinique (méthode "a").

- Action du chlorotriéthylsilane sur les aldéhydes en présence d'amines tertiaires (NEt_3) et de $ZnCl_2$ (méthode "b").

Les caractéristiques physiques des dérivés ainsi préparés ont été reportées dans le tableau XXVI.

TABLEAU XXIII

ENOXYSILANES : CARACTERISTIQUES INFRAROUGES

Enoxysilane	ν (C-H)$_{éthylén.}$ ($\pm$ 5 cm^{-1})	ν (C=C) (cm^{-1}) ($\pm$ 2 cm^{-1})	ν (C-O) (cm^{-1}) ($\pm$ 2 cm^{-1})
Me-CH=CHOSiEt$_3$	3040	1663	1174
Et-CH=CHOSiEt$_3$	3035	1659	1171
$\begin{matrix}Me\\Me\end{matrix}\!\!>$C=CHOSiEt$_3$	3035	1684	1175
Pr-CH=CHOSiEt$_3$	3035	1658	1169
Bu-CH=CHOSiEt$_3$	3035	1660	1168
Pent-CH=CHOSiEt$_3$	3035	1658	1166
Hex-CH=CHOSiEt$_3$	3035	1657	1166
$\begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix}\!\!>$C=CHOSiEt$_3$		1626	1215
$\begin{matrix}Ph\\Me\end{matrix}\!\!>$C=CHOSiEt$_3$		1640	1170
Ph-CH=CHOSiEt$_3$		1642	1162
PhCH$_2$CH=CHOSiEt$_3$		1663	1164

TABLEAU XXIV

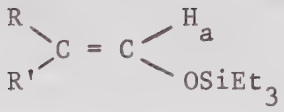
ENOXYSILANES : CARACTERISTIQUES R.M.N.

$$R\text{-}\underset{c}{CH_2}\text{-}\underset{b}{CH}=\underset{a}{CH}\text{-}OSiEt_3$$

R =		Déplacement chimique (ppm)			couplage (cps)		
		δ Ha	δ Hb	δ Hc	JHaHb	JHbHc	JHaHc
H-	Cis	6,23	4,44	1,56	6	7	1,5
	Trans	6,25	4,93	1,42	12	7	1,5
Me-	Cis	6,18	4,43		6	7,5	1,5
	Trans	6,27	4,99		12	7,25	1,5
Et-	Cis	6,15	4,38	2,07	6	7	1,25
	Trans	6,20	4,90	1,94	11,5	7	1,25
Pr-	Cis	6,11	4,37		7	7	1,5
	Trans	6,17	4,88		12	7,25	1,25
Bu-	Cis	6,22	4,42		6	7	1,25
	Trans	6,28	4,96		11,5	7	1,25
Pent-	Cis	6,15	4,38		6	7	1,25
	Trans	6,21	4,90		11,5	7	1,25
Ph-	Cis	6,27	4,63	3,42	6	7,5	1,5
	Trans	6,30	5,12	3,18	12	7,5	1,5

TABLEAU XXV

ENOXYSILANES : CARACTERISTIQUES R.M.N.



	Déplacement chimique (ppm)			Couplage (cps)	
	δ_{Ha}	$\delta_{Hb(R=Hb)}$	$\delta_{Hc(CH_3)}$	J_{HaHb}	J_{HaHc}
R=R'=Me	6,02		1,50 1,55		1,25
R=Me R'=Ph					
Ha et Ph en Cis	6,66		1,97		1,5
Ha et Ph en Trans	6,48		1,87		1,5
R=R'=Ph	6,72				
R=Hb R'=Ph					
Ha et Hb en Cis	6,32	5,22		6,5	
Ha et Hb en Trans	6,95	5,98		12	

TABLEAU XXVI

ENOXYSILANES : CARACTERISTIQUES PHYSIQUES.

Enoxysilane	mode opératoire	Eb °C/mm Hg	n_D^{20}	Littérature
$Me-CH=CHOSiEt_3$	a	73/24	1,4328	$n_D^{20}=1,4320$ $Eb_6=49-50°C$ (65)
$Et-CH=CHOSiEt_3$	a	95/26	1,4360	$n_D^{20}=1,4330$ $Eb_2=48°C$ (65)
$Me_2C=CHOSiEt_3$	a	89/25	1,4337	
$Pr-CH=CHOSiEt_3$	b	109/26	1,4386	
$Bu-CH=CHOSiEt_3$	a	72/1	1,4409	
$Pent-CH=CHOSiEt_3$	b	132/27	1,4427	
$Hex-CH=CHOSiEt_3$	b	104/1	1,4445	
$Ph_2C=CHOSiEt_3$	b	169/1	1,5548	$n_D^{20}=1,5550$ $Eb_{1,8}=172°C$ (84)
$PhMeC=CHOSiEt_3$	b	113/0,8	1,5126	
$Ph-CH=CHOSiEt_3$	b	114/1	1,4996	
$PhCH_2-CH=CHOSiEt_3$	a	118/1	1,4965	$n_D^{20}=1,4960$ $Eb_2=120°C$

C H A P I T R E III

REACTIONS DES TRIALKYLSILANES AVEC LES ALDEHYDES AROMATIQUES, EN PRESENCE DE CATALYSEURS AU NICKEL

Le comportement des aldéhydes aromatiques en présence de silanes et de divers catalyseurs a été envisagé par différents auteurs. J. BONASTRE, É. FRAINNET et R. CALAS ont, ainsi, catalysé l'addition de $HSiEt_3$ sur le groupe carbonyle du benzaldéhyde par des métaux tels que l'argent ou le cuivre, mais les rendements en dérivés d'addition se sont révélés assez décevants (35).

$$Ar\text{-}CHO + H\text{-}SiEt_3 \xrightarrow{Cat^r.} Ar\text{-}CH_2\text{-}OSiEt_3$$

E. LUKEVICS (30) a réalisé cette réaction avec le platine : celle-ci est lente, mais les rendements, bien que faibles, ont été légèrement supérieurs.

Nous avons vu, précédemment, que, contrairement au cas des cétones, le chlorure de zinc ne convient guère pour réaliser l'addition des trialkylsilanes sur le groupe carbonyle des aldéhydes (31) ; cependant dans le cas des aldéhydes aromatiques, nous avons obtenu l'alcoxysilane correspondant en opérant dans des conditions opératoires suffisamment ménagées(54) : nous avons veillé à ne pas laisser la température du milieu réactionnel dépasser 110°C. Par la suite, d'autres auteurs (55) ont confirmé notre observation et ont, de leur côté, précisé que, si l'on voulait obtenir ce dérivé d'addition en présence de chlorure de zinc, la température du milieu ne devait pas dépasser 138-144°C. Ces mêmes auteurs ont, aussi, réalisé cette addition, avec de faibles rendements, en présence de chlorure stanneux.

Nous avons, par contre, obtenu de bons résultats, en utilisant comme catalyseur, du charbon palladié à 10 % (1 g. par mole) ; l'addition du triéthylsilane sur le benzaldéhyde a ainsi été réalisée avec un rendement de 89 % (56).

Il semblait intéressant de rechercher comment pouvait évoluer l'action des trialkysilanes sur les aldéhydes aromatiques en présence des divers catalyseurs au nickel dont nous disposions.

I - ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LE BENZALDEHYDE EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/SiH, SANS SOLVANT

L'étude de la réaction, en présence de ce catalyseur, a été effectuée comme dans le cas des aldéhydes aliphatiques, en faisant varier les conditions opératoires. Nous avons réalisé, tout d'abord, ces réactions à la température ambiante, puis dans un deuxième temps à des températures nettement plus élevées.

A) REACTIONS A TEMPERATURE AMBIANTE

1°) Quantités équimoléculaires de réactifs :

Nous avons fait réagir un mélange équimoléculaire de benzaldéhyde et de triéthylsilane, en présence du catalyseur Ni/SiH, à la température ambiante sous atmosphère d'argon. La réaction est terminée au bout de vingt-quatre heures environ et conduit à la formation du dérivé d'addition, d'une part, et d'oxyde de benzyle accompagné d'hexaéthyldisiloxane, d'autre part (comme dans le cas des aldéhydes aliphatiques), avec des rendements respectifs de 27 et 66 %.

$$Ph\text{-}CHO \xrightarrow[Cat^{r}\ \ Ni/SiH]{HSiEt_3} \begin{cases} PhCH_2\text{-}OSiEt_3 \\ + \\ (PhCH_2)_2O \ + \ Et_6Si_2O \end{cases}$$

A côté de ces dérivés, il s'est formé aussi du toluène avec un rendement de 7 % environ ; les divers rendements indiqués ont été établis par R.M.N. sur le mélange final avant distillation.

2°) *Aldéhyde utilisé en large excès* :

Nous avons essayé d'orienter cette réaction, à la température ambiante, vers la formation d'éther-oxyde, comme dans le cas des aldéhydes aliphatiques, en utilisant une quantité d'aldéhyde benzoïque quatre fois plus importante que celle du silane antagoniste. Mais la réaction s'effectue avec une vitesse très lente, et au bout d'une semaine d'agitation, le taux de transformation du triéthylsilane n'atteignait encore que 50 % environ ; les produits obtenus sont les mêmes que précédemment, mais les rendements en produits aromatiques calculés à partir de PhCHO consommé sont légèrement différents (17 % pour le benzyloxytriéthylsilane, 74 % pour l'oxyde de benzyle et 9 % pour le toluène) ; la quantité de siloxane, Et_6Si_2O, formé est légèrement supérieure à celle de l'oxyde de benzyle.

B) *REACTIONS A CHAUD*

1°) *Température du bain : 150-160°C* :

Dans un premier temps, nous avons fait réagir, à fort reflux, des quantités équimoléculaires des composés considérés, en présence de catalyseur Ni/SiH, dans un ballon chauffé par un bain d'huile porté à 150-160°C. La réaction, après un démarrage doux, est rapidement très vive ; le milieu réactionnel, au départ liquide de couleur brun foncé, devient alors pâteux et de couleur jaunâtre. On isole, après filtration d'une partie solide, 16,9 grammes d'un liquide constitué d'hexaéthyldisiloxane (72,5 %), de toluène (19 %) et de benzyltoluène (8,5 %), ainsi que 0,4 gramme d'eau.

$$\mathrm{Ph\text{-}CHO} \xrightarrow[\mathrm{Cat^r\ Ni/SiH\ ;\ 150\text{-}160^\circ C}]{\mathrm{HSiEt_3}} \begin{cases} Et_6Si_2O + PhMe + H_2O \\ + PhCH_2C_6H_4Me + (-CH_2Ar-)_n \end{cases}$$

Il semble qu'au cours de cette réaction le catalyseur Ni/SiH soit, en grande partie, transformé en $NiCl_2$, du fait de la présence simultanée, dans le mélange réactionnel, d'une part,d'eau et d'autre part,de chlorotriéthylsilane provenant de la préparation du catalyseur. Le solide obtenu est ainsi souillé par du chlorure de nickel, ainsi que par un peu de catalyseur Ni/SiH résiduel. Afin d'éliminer ceux-ci, le solide a été traité par une solution diluée d'acide chlorhydrique, puis lavé à l'eau, essoré et séché. Ce solide (4,9 grammes) se présente alors sous la forme d'une poudre blanche, infusible et insoluble dans les solvants organiques ; nous avons effectué le spectre infrarouge de ce solide en pastille de bromure de potassium : il présente des bandes d'absorption vers 3000, 1600, 1450 et 700 cm^{-1}. Il semble que nous soyons en présence d'un composé à haut poids moléculaire $(-CH_2-Ar-)_n$ analogue à celui décrit par J. CAUSSÉ (57) lorsqu'il faisait réagir le chlorure de benzyle sur le triéthylsilane en présence du catalyseur Ni/SiH, ou plus simplement lorsqu'il chauffait ensemble chlorure de benzyle et catalyseur Ni/SiH. Nous avons, nous-mêmes,obtenu un dérivé solide paraissant analogue au précédent (IR) en portant à 160-180°C, en présence de ce même catalyseur, le benzyloxytriéthylsilane.

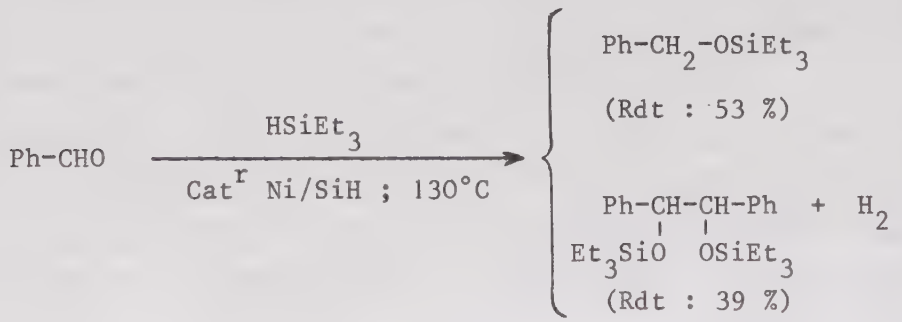
$$PhCH_2OSiEt_3 \xrightarrow[160\text{-}180°C]{Cat^r\ Ni/SiH} (-CH_2-Ar-)_n + Et_6Si_2O + H_2O$$

En ce qui concerne le produit solide obtenu au cours de l'action de $HSiEt_3$ sur PhCHO on pourrait aussi envisager que, des molécules de dérivé disiloxylé hydrobenzoïnique, formées selon 2a (voir paragraphe suivant), participent à la polycondensation ; cette possibilité peut être, ici, pratiquement éliminée, si on tient compte du fait que le dégagement gazeux observé est pratiquement nul (inférieur à 50 cm^3).

Des réactions de $HSiEt_3$ sur PhCHO effectuées avec un catalyseur Ni/SiH exempt de $ClSiEt_3$ n'ont pas semblé donner de quantités décelables de polymères ; dans la réaction réalisée avec le catalyseur Ni/SiH habituel ces polymères pourraient donc être dus à une condensation du benzyloxysilane par catalyse acide.

2°) *Température du bain : 130°C* :

a) La réaction entre quantités équimoléculaires de réactifs, effectuée par chauffage de l'ensemble à léger reflux du triéthylsilane, conduit d'une part à la formation du composé d'addition, le benzyloxytriéthylsilane, et d'autre part, à celle d'un composé disilicié de type hydrobenzoïnique, le bis (triéthylsiloxy)-1,2 diphényl-1,2 éthane, avec des rendements en produits isolés respectivement de 53 et 39 %. Nous observons aussi, durant la réaction (1 h à 1 h 1/2) un dégagement d'hydrogène correspondant à la formation du dérivé hydrobenzoïnique.



b) La réaction, réalisée en ajoutant, goutte à goutte (environ 1/2 h), le benzaldéhyde à une quantité équimoléculaire de triéthylsilane, en présence du catalyseur Ni/SiH, conduit de même(après 1 h de reflux) à la formation de ces deux dérivés, mais les pourcentages sont alors sensiblement différents:par R.M.N. , directement sur le mélange réactionnel, on trouve respectivement 73 et 27 %.

c) Si, au contraire, nous ajoutons, goutte à goutte (environ 1/2 h), le silane (0,1 mole) au benzaldéhyde (0,1 mole), il faut poursuivre le chauffage, à cette température de 130°C, durant 7 heures, pour avoir la disparition totale du triéthylsilane. Nous constatons, alors, par spectrométrie infrarouge, qu'une bonne partie du benzaldéhyde n'est pas entrée en réaction (celle-ci est estimée, par R.M.N. , à environ 40 % de la quantité de départ).

Par chromatographie sur colonnes de silicones DC410(20 % sur chromosorb), nous observons qu'il se forme du benzyloxytriéthylsilane, de l'oxyde de benzyle, de l'hexaéthyldisiloxane et du toluène, avec des pourcentages respectifs de 19 16,5 32,5 et 32 %. Nous pouvons en déduire les rendements de formation, qui sont de 23 % pour le benzyloxytriéthylsilane, 39 % pour l'oxyde de benzyle et 38 % pour le toluène, par rapport à l'aldéhyde de départ ayant réagi.

$$PhCHO \xrightarrow[Cat^{r}\ Ni/SiH]{HSiEt_3} \begin{cases} PhCH_2OSiEt_3 + (PhCH_2)_2O \\ Et_6Si_2O + PhMe \end{cases}$$

Il y a, ici, superposition de plusieurs réactions ; il nous semble que l'on peut admettre que dans un premier temps, il y a formation, comme lors des réactions effectuées à froid, de benzyloxytriéthylsilane d'une part, et d'oxyde de benzyle et d'hexaéthyldisiloxane d'autre part. Puis dans un second temps, l'oxyde de benzyle formé réagit à nouveau sur le silane pour donner du toluène.

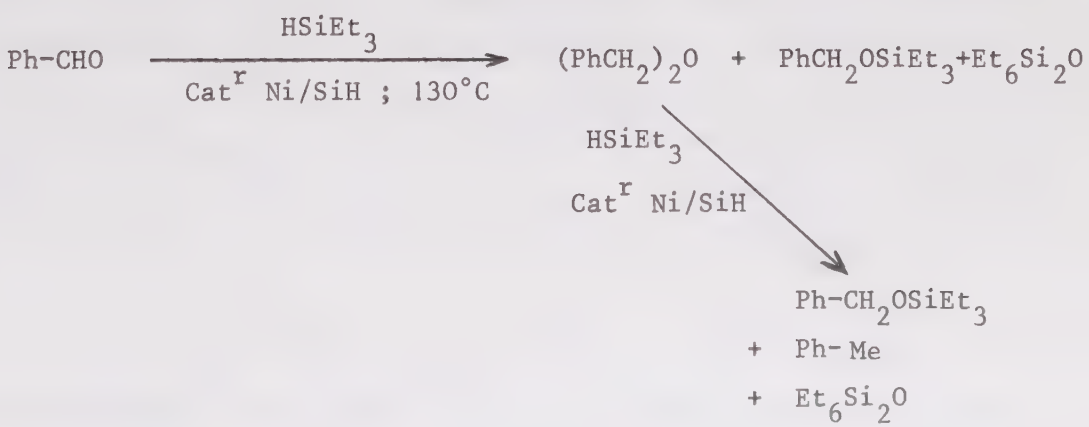
Nous n'avons, en effet, pas observé de réaction entre le triéthylsilane et le benzyloxytriéthylsilane, dans les mêmes conditions (température et catalyseur).

$$Ph\text{-}CH_2\text{-}OSiEt_3 + HSiEt_3 \xrightarrow[130°C]{Cat^{r}\ Ni/SiH} Ph\text{-}Me + Et_6Si_2O$$

Nous avons contrôlé que l'oxyde de benzyle ne se dégrade pas sur le catalyseur au nickel, à la température à laquelle nous avons effectué la réaction. Par contre, nous avons bien mis en évidence la réaction entre triéthylsilane et oxyde de benzyle, à la température considérée : nous avons mis à réagir, ensemble, sur Ni/SiH, des quantités équimoléculaires des deux

composés et au bout de 8 heures, nous constatons la disparition totale du triéthylsilane dans le milieu réactionnel. Cependant, nous observons que 25 % environ de l'oxyde de benzyle n'a pas réagi, et qu'il s'est formé différents produits : toluène, benzyloxytriéthylsilane, hexaéthyldisiloxane, ainsi que des composés lourds attribuables à l'alkylation par des groupes benzyles des dérivés à noyau aromatique présents dans le milieu. Nous avons déterminé les rendements des différents composés formés en nous référant à la quantité d'oxyde de benzyle consommée ; ils sont de 76,5 % pour le toluène et 8,5 % pour le benzyloxytriéthylsilane ; les 15 % restant sont constitués par les produits lourds de benzylation du triéthylbenzyloxysilane, de l'oxyde de benzyle et principalement du toluène. Dans ce dernier cas, il se forme du benzyltoluène, qui avait déjà été obtenu au laboratoire par É. BROUSSE (37) par action sur le toluène du benzyloxytriéthylsilane en présence de chlorure de zinc.

Nous voyons que, lors de l'action du triéthylsilane sur le benzaldéhyde, nous pouvons expliquer la formation du toluène par la réaction du triéthylsilane présent dans le milieu sur l'oxyde de benzyle formé intermédiairement, les réactions de benzylation des dérivés aromatiques ne s'effectuant dans ce cas que très faiblement.



Cette réaction parallèle de $HSiEt_3$ sur l'oxyde de benzyle explique bien, d'autre part, qu'en fin de réaction il existe une quantité résiduelle de benzaldéhyde alors que tout le triéthylsilane a été consommé.

II - ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LE BENZALDEHYDE EN PRESENCE DE BENZENE ET DE CATALYSEUR Ni/SiH

La réaction est effectuée dans le benzène, au reflux de ce dernier, en ajoutant goutte à goutte le benzaldéhyde (0,1 mole) à une quantité identique de triéthylsilane. La réaction dure environ 2 h et on obtient, comme lors de la réaction effectuée à 130°C, sans solvant, du benzyloxytriéthylsilane et du bis (triéthylsiloxy)-1,2 diphényl-1,2 éthane. Mais nous constatons que l'évolution de la réaction a encore davantage basculé vers la formation quasi-exclusive du dérivé d'addition (tableau XXVII)

TABLEAU XXVII

ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LE BENZALDEHYDE EN PRESENCE DU CATALYSEUR Ni/SiH

Température du bain	Solvant	Mode opératoire	$PhCH_2OSiEt_3$ (%)	$Ph\text{-}CHCH\text{-}Ph$ $Et_3SiO \quad OSiEt_3$
130°C	néant	Aldéhyde et silane mélangés au départ	53 ✱	39 ✱
130°C	néant	Aldéhyde ajouté goutte à goutte au silane	73 ⊕	27 ⊕
100°C	Benzène	"	84 ✱	5 ✱

✱ : Produits isolés ⊕ : Produits dosés par R.M.N.

PhCHO (0,1 mole) + $HSiEt_3$ (0,1 mole) + Cat^r Ni/SiH (préparé à partir 1 g $NiCl_2$)

III - ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR DIVERS ALDEHYDES AROMATIQUES EN PRESENCE DE BENZENE ET DE CATALYSEUR Ni/SiH

Nous avons ainsi été amenés à faire réagir différents aldéhydes aromatiques sur le triéthylsilane, en présence de catalyseur Ni/SiH au reflux du benzène utilisé comme solvant ; nous avons envisagé l'action d'aldéhydes benzoïques substitués sur le noyau par un groupe alkyle, alcoxyle ou par un atome d'halogène. Nous avons étendu aussi ces réactions au furfural et au formyl-2 pyridine. Les résultats afférant à ce travail, ont été reportés dans le tableau XXVIII.

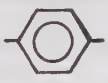
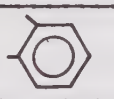
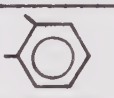
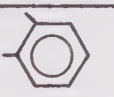
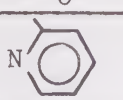
Ces diverses réactions ont, en général, été réalisées en additionnant, goutte à goutte, l'aldéhyde au mélange triéthylsilane-benzène--Ni/SiH. Une inversion du sens de l'addition ne modifie guère les proportions des produits finaux contrairement à ce que l'on observait pour les réactions réalisées en l'absence de solvant. Ainsi en versant goutte à goutte le triéthylsilane sur le benzaldéhyde, nous avons isolé 82 % de benzyloxytriéthylsilane et 8 % de dérivé de duplication, pour 84 et 5 % respectivement lorsque l'ordre d'addition est inversé.

Dans tous les cas, la formation du dérivé d'addition a été nettement prédominante sur celle du composé de type hydrobenzoïnique, hormis dans le cas du formyl-2 pyridine. Nous allons voir ci-après, qu'en opérant avec des catalyseurs sulfurés, nous pouvons inverser l'importance des formations des dérivés d'addition et de duplication. Il semble que dans le cas du formyl-2 pyridine, il faille envisager une occupation des centres actifs du catalyseur par l'aldéhyde azoté lui-même ; nous avons effectivement observé des résultats analogues (augmentation du pourcentage en produit de duplication) lorsque nous avons traité le catalyseur par une amine tertiaire, NEt_3.

Dans le cas du furfural, nous devons signaler que les rendements en dérivés d'addition et de duplication ont été abaissés, par suite de la formation de quantités relativement importantes de résines (correspondant

TABLEAU XXVIII

ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR DIVERS ALDEHYDES AROMATIQUES, DANS LE BENZENE, EN PRESENCE DE CATALYSEURS Ni/SiH

R-CHO avec R =	$R-CH_2OSiEt_3$ (%)	$R-\underset{Et_3SiO}{CH}-\underset{OSiEt_3}{CH}-R$ (%)
Me	80	8
MeO	78	f*
Cl 	77	7
iPr	78	11
Me 	85	8
MeO 	77	17
Cl 	79	16
MeO	58	36
	34	29
	37	48

* f : faible pourcentage (≤3-4 %)

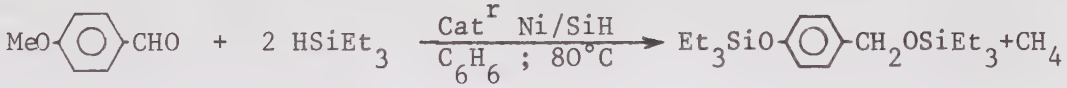
Aldéhyde (0,1 mole) + $HSiEt_3$ (0,1 mole) + Cat^r Ni/SiH dans 50 cm^3 de benzène.
Température du bain : 100-110°C

à près du tiers des quantités de produits mis en jeu).

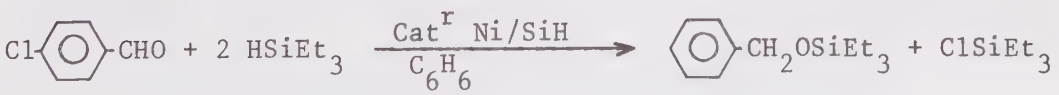
Cas des méthoxy- et chlorobenzaldéhydes :

Lorsque l'aldéhyde considéré possède un noyau aromatique substitué par un groupe MeO- ou Cl-, des précautions doivent être prises pour obtenir les résultats mentionnés ; en effet une réaction du triéthylsilane sur le groupe alcoxyle ou sur l'atome d'halogène uni au noyau aromatique peut intervenir. Il faut cependant signaler que ces réactions se font avec des vitesses nettement plus faibles que celle de la réaction du silane sur le groupe carbonyle. Aussi, avons-nous ajouté lentement le silane au mélange aldéhyde-benzène-Ni/SiH, et employé un léger excès d'aldéhyde par rapport au silane.

Dans le cas du méthoxy-4 benzaldéhyde, par exemple, lorsque nous avons, au contraire, traité cet aldéhyde par deux fois la quantité molaire de triéthylsilane, nous obtenons, au bout de trois heures, avec un rendement de 83 %, le dérivé disiloxylé correspondant, avec dégagement de méthane.



Dans le cas du chloro-4 benzaldéhyde, en opérant avec un peu plus de deux fois la quantité molaire de triéthylsilane, nous avons obtenu au bout de 36 heures le benzyloxytriéthylsilane avec un rendement de 78 %.



Nous avons, ainsi, été amenés à rechercher dans quelle mesure le triéthylsilane réagissait sur divers éthers-oxydes et sur des dérivés halogénés en présence du catalyseur Ni/SiH.

Action du triéthylsilane sur les éthers-oxydes :

Les éthers du type Ph-O-R, tels que l'anisole (R=Me) ou le phénétole (R=Et), réagissent sur le triéthylsilane, en portant le mélange de ces deux dérivés, en présence de catalyseur Ni/SiH à la température de 130°C, à la condition d'opérer avec un léger excès d'éther-oxyde. Si l'on veut opérer avec des quantités stoechiométriques de réactifs, la réaction a lieu en versant goutte à goutte, le triéthylsilane sur le mélange éther-oxyde-catalyseur Ni/SiH.

$$Ph\text{-}O\text{-}Me + HSiEt_3 \xrightarrow{Cat^r\ Ni/SiH} Ph\text{-}O\text{-}SiEt_3 + \uparrow CH_4$$

Les éthers-oxydes aliphatiques comme l'oxyde de butyle, ou cycliques comme le tétrahydrofuranne, ne réagissent sur le silane, en présence du même catalyseur, qu'en opérant en autoclave à température plus élevée (de l'ordre de 160°C pour le tétrahydrofuranne, et supérieure à 220°C dans le cas de l'oxyde de butyle)

$$+ HSiEt_3 \xrightarrow[160°C]{Ni/SiH} Bu\text{-}OSiEt_3$$

Ces différentes réactions avaient déjà été réalisées par L.H. SOMMER, qui avait opéré en présence de nickel de Raney (62).

Action des silanes sur les composés halogénés :

L'action d'un silane sur un dérivé halogéné, en présence de

catalyseur au nickel, conduit, en général, au composé de réduction de la fonction halogénée et au chlorosilane correspondant.

$$R\text{-}X + H\text{-}SiR_3 \xrightarrow{Cat^r \text{ au Ni}} R\text{-}H + X\text{-}SiR_3$$

Ainsi, si nous faisons réagir le triéthylsilane sur une quantité stoechiométrique de chlorocyclohexane, nous obtenons du cyclohexane et du chlorotriéthylsilane.

Avec le chlorure de tertiobutyle, nous avons obtenu de façon quantitative le chlorotriéthylsilane, mais à côté de l'isobutane attendu, nous avons récupéré des quantités non négligeables d'isobutène et d'hydrogène (respectivement 16 % et 9 %).

Avec le phényl-1 chloro-1 éthane, nous avons isolé l'éthylbenzène avec 71 % de rendement ; mais, il s'est formé à côté de celui-ci une quantité non négligeable de diphényl-2,3 butane (Rendement en produit isolé : 22 %).

$$\underset{\underset{Cl}{|}}{Ph\text{-}CH\text{-}Me} \xrightarrow[Ni/SiH]{HSiEt_3} ClSiEt_3 + PhEt + \underset{\underset{Me}{|}}{Ph\text{-}CH\text{-}}\underset{\underset{Me}{|}}{CH\text{-}Ph}$$

Le diphényl-2,3 butane obtenu est constitué des deux formes diastéréoisomères,la quantité de la forme érythro étant plus importante que celle de forme thréo (dosage par R.M.N. : érythro/thréo = 72/28).

Le chlorobenzène réagit, lui, plus lentement, mais à côté du chlorosilane attendu, nous obtenons un seul produit, le benzène, avec un rendement quasi-quantitatif.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par J.D. CITRON (63), qui a catalysé ce type de réaction avec du palladium sur charbon.

IV - ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LE BENZALDEHYDE EN PRESENCE DE Ni/Et_2S

Alors qu'avec le catalyseur Ni/SiH, dans le benzène, la formation du dérivé d'addition était nettement majoritaire, en présence du catalyseur Ni/Et_2S et sans solvant, le comportement du triéthylsilane vis à vis du benzaldéhyde est nettement différent : le produit de duplication est maintenant le produit principal de la réaction ; il se forme, en effet, avec un rendement de 75 % contre 16 % pour le produit d'addition, avec un catalyseur Ni/Et_2S (0,5) (c'est à dire préparé avec 0,5 gramme de sulfure de diéthyle).

Le composé de duplication a été identifié comme étant un mélange des deux isomères thréo et érythro ; les deux formes pures ont été obtenues à partir des hydrobenzoïnes correspondantes par action du triéthylchlorosilane en présence de triéthylamine.

Les différences observées dans le spectre infrarouge des deux isomères disiloxylés, dans la région de 850-950 cm^{-1}, nous ont permis de doser ceux-ci dans le mélange obtenu précédemment et de noter que les pourcentages en ces deux formes sont à peu près les mêmes (voir fig. 6). Un dosage par R.M.N. a confirmé ce résultat, les protons situés sur les atomes de carbone porteurs des groupes Et_3SiO- ayant des glissements chimiques différents pour les deux diastéréoisomères ; 4,48 ppm pour la forme érythro et 4,70 ppm pour la forme thréo (fig. 7).

Nous devons signaler que les glissements chimiques respectifs de ces protons sont dans un ordre inverse de celui observé pour les hydrobenzoïnes correspondantes (tableau XXIX) . Nous pouvons facilement expliquer, de façon qualitative, ce phénomène ; la différence de déplacement chimique du proton considéré ne peut être attribuée qu'à sa position non identique vis à vis du groupe aromatique situé sur l'atome de carbone en α, pour les deux formes thréo et érythro. Il semble,en effet,

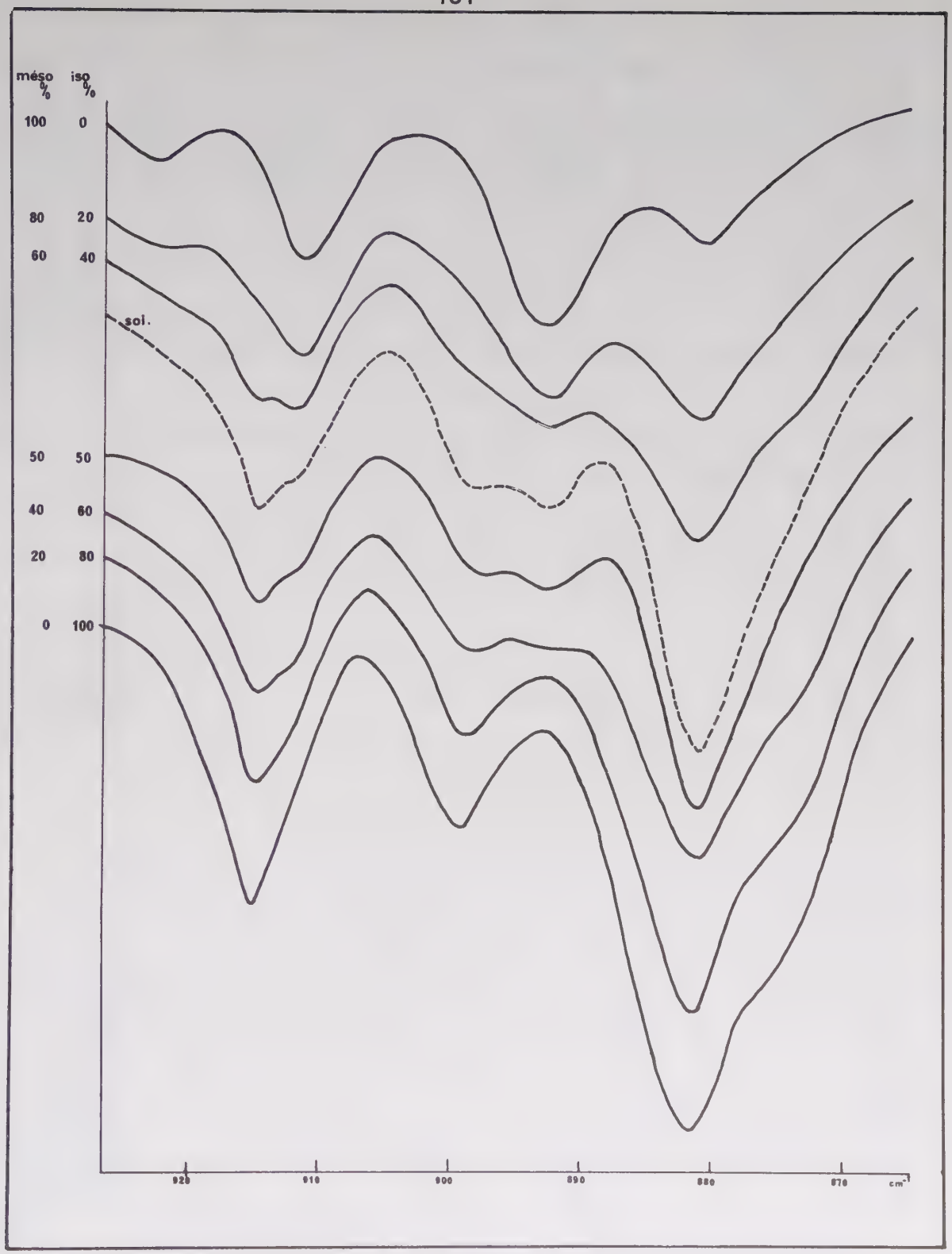


Fig.6 - Dosage par IR des formes thréo et érythro du bis(triéthylsiloxy)-1,2 diphényl-1,2 éthane

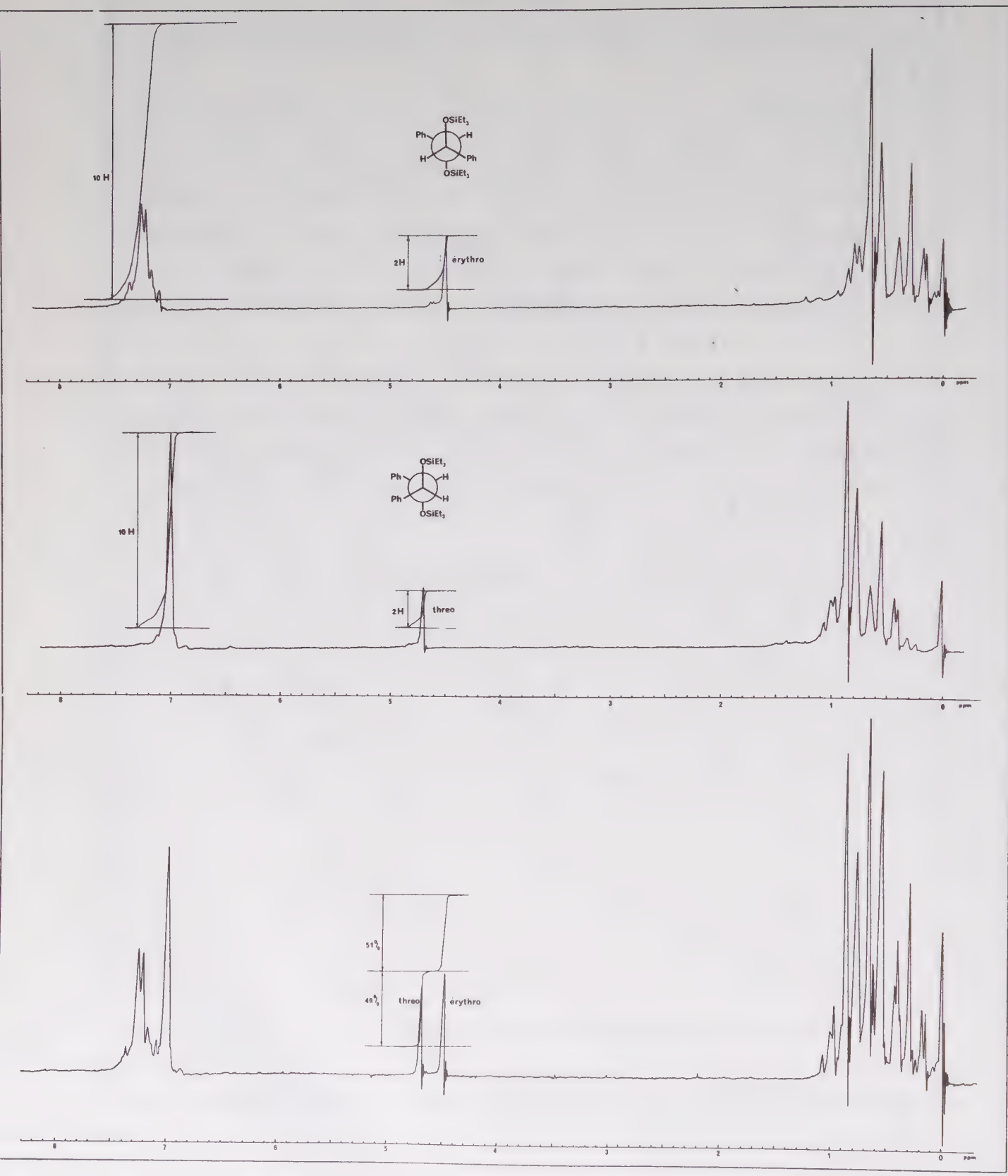
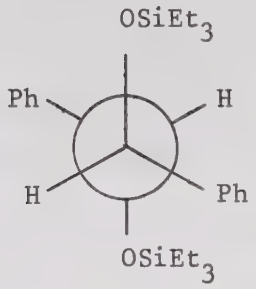


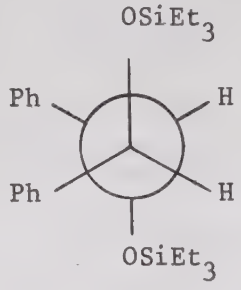
Fig. 7 Dosage par RMN des formes thréo et érythro du bis (triéthylsiloxy)-1,2 diphenyl-1,2 ethane

que pour les dérivés siliciés, la conformation la plus probable soit celle où les groupements encombrants $-OSiEt_3$ sont en anti, alors que pour les hydrobenzoïnes, elles-mêmes, les liaisons hydrogènes(chélation) amèneraient les deux groupes hydroxyles en position gauche (fig. 8).

Composés disiloxylés :

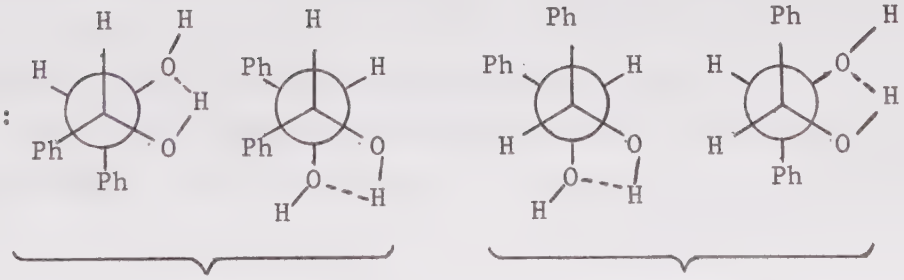


forme érythro



forme thréo

hydrobenzoïnes :



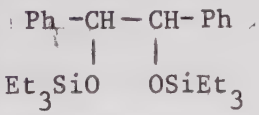
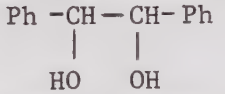
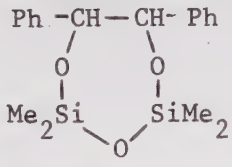
forme érythro

forme thréo

fig. 8

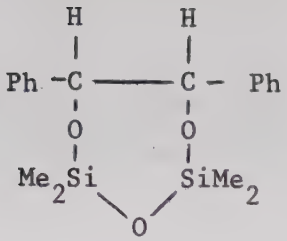
TABLEAU XXIX

CARACTERISTIQUES R.M.N.

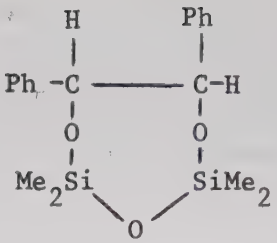
	Déplacement chimique (en ppm)	
	forme érythro	forme thréo
	4,48	4,69
	4,78	4,70
	5,27	4,70

Pour un isomère donné, les positions relatives des signaux observés dans le cas de l'hydrobenzoïne et dans celui du dérivé disiloxylé, seraient donc dues aux positions très différentes des atomes d'hydrogène considérés, dans les deux dérivés, par rapport aux groupements placés sur l'atome de carbone situé en α.

Nous avons apporté une confirmation à cette interprétation, en synthétisant les dérivés cycliques suivants, par action de $ClMe_2Si-O-SiMe_2Cl$ sur les deux formes diastéréoisomères de l'hydrobenzoïne en présence de triéthylamine :



Forme érythro



Forme thréo

Dans ce cas, les positions des signaux de ces hydrogènes sont bien à nouveau inversées par rapport à celles observées pour les bis (triéthylsiloxy)-1,2 diphényl-1,2 éthane (tableau XXIX)

Par méthanolyse, en milieu acide, du bis (triéthylsiloxy)-1,2 diphényl-1,2 éthane, nous isolons le mélange des deux formes diastéréoisomères de l'hydrobenzoïne ; par R.M.N. , nous avons confirmé que les pourcentages respectifs des deux formes étaient à peu près identiques.

Etude de l'influence de la quantité de dérivé sulfuré mis en jeu pour la préparation du catalyseur sur l'évolution de la réaction :

Nous avons étudié la variation du pourcentage de bis (triéthylsiloxy)-1,2 diphényl-1,2 éthane obtenu en fonction de la quantité de sulfure d'éthyle ayant servi à le préparer. Les résultats de cette étude ont été mentionnés dans le tableau XXX , et reportés sur le graphique (fig. 9).

TABLEAU XXX

INFLUENCE DE LA QUANTITE DE SULFURE D'EHTYLE UTILISEE LORS DE LA PREPARATION DU CATALYSEUR Ni/Et_2S, SUR L'EVOLUTION DE LA REACTION ENTRE TRIETHYLSILANE ET BENZALDEHYDE

Quantité Et_2S (g)	Durée totale de la réaction	Rendement en dérivé de duplication (%)	Volume H_2 dégagé (ℓ)
0,2	10 min	49,5	0,60$_0$
0,4	15 min	68	0,75$_0$
0,7	25 min	81	0,90$_0$
1	40 min	84,5	0,95$_0$
1,5	1 h	89,5	1,00$_0$
2	1 h 35 min	91,5	1,00$_0$
2,5	2 h 30 min	93	1,05$_0$
3	4 h 15 min	93	1,05$_0$

PhCHO (0,1 mole) + $HSiEt_3$ (0,1 mole) + Ni/Et_2S

Température du bain : 130°C

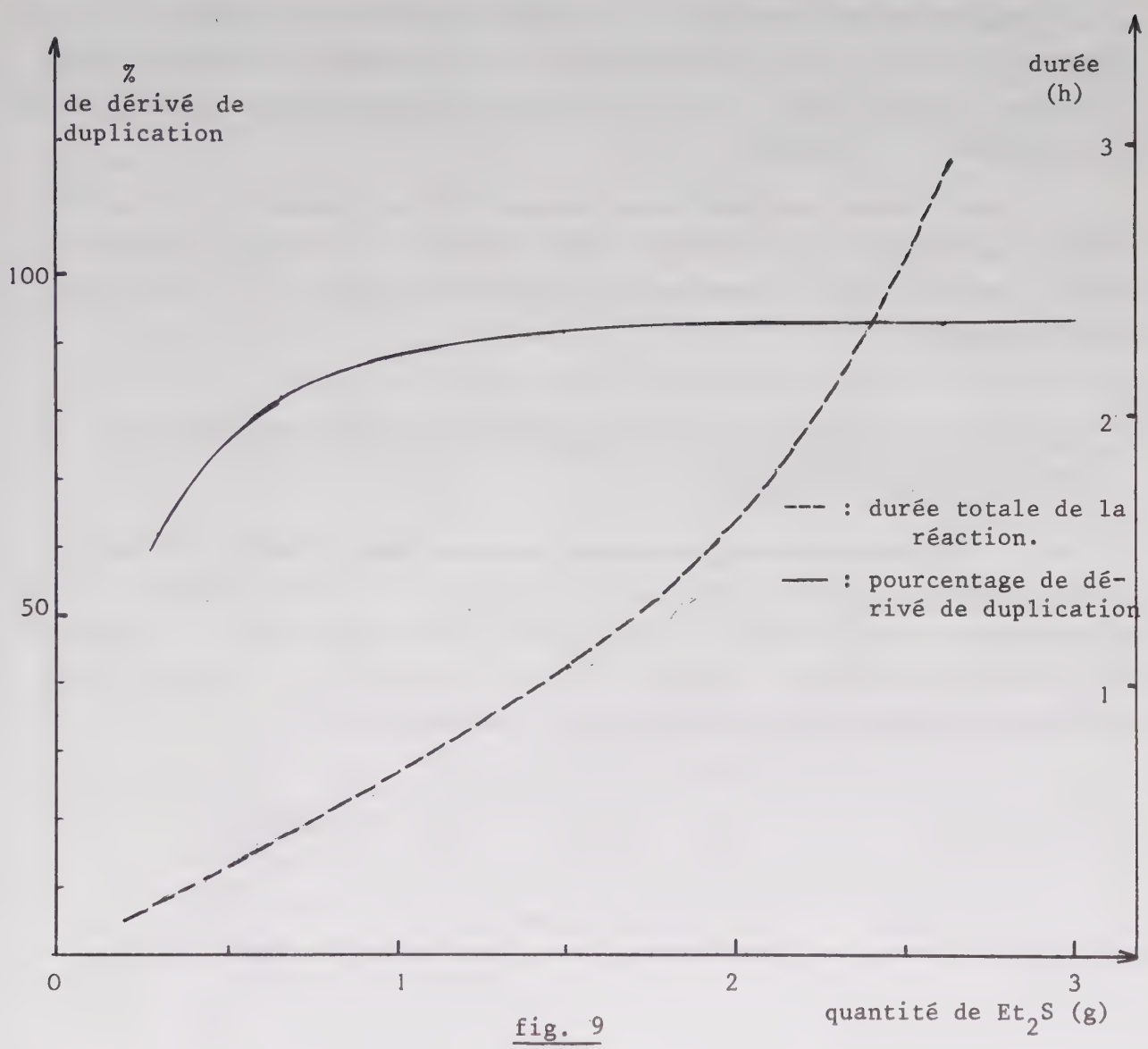


fig. 9

Nous voyons que le pourcentage de produit de duplication croît rapidement jusqu'à 80-85 %, lorsque la quantité de sulfure d'éthyle passe de 0 à 0,7 gramme, puis plus lentement pour atteindre 93 % environ lorsque cette quantité passe à 2,5-3 grammes.

Nous constatons que c'est avec le catalyseur qui donne la plus grande quantité de produit de duplication que la durée de réaction est la plus élevée : cette durée passe de 10 minutes à 2 h 1/2 lorsque la préparation du catalyseur a été réalisée en présence d'une quantité de sulfure d'éthyle allant de 0,2 gramme à 2,5 grammes.

Notons que dans le cas des aldéhydes aliphatiques, nous avons observé, précédemment, un résultat du même genre ; c'est avec le catalyseur donnant les taux les plus forts en énoxysilanes que la durée de la réaction est la plus grande.

V - ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR DIVERS AUTRES ALDEHYDES AROMATIQUES, EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/Et_2S

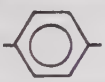
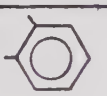
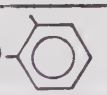
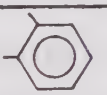
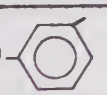
De façon analogue, nous avons fait réagir d'autres aldéhydes aromatiques, en quantités stoechiométriques, sur le triéthylsilane en présence de catalyseur Ni/Et_2S (préparé en présence de 1,5 gramme de sulfure d'éthyle). Les rendements en produits d'addition et de duplication, ainsi que le volume d'hydrogène dégagé, ont été reportés dans le tableau XXXI.

$$Ar\text{-}CHO \xrightarrow[Cat^r\ Ni/Et_2S]{HSiEt_3} \left\{ \begin{array}{l} Ar\text{-}CH_2OSiEt_3 \\ + \\ Ar\text{-}\overset{(a)}{CH}\text{-}\overset{(a)}{CH}\text{-}Ar \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ \quad Et_3SiO \quad OSiEt_3 \end{array} \right. + H_2\uparrow$$

Les produits de duplication obtenus sont constitués par un mélange des deux formes diastéréoisomères "thréo" et "érythro". Les protons H(a), situés sur les atomes de carbone porteurs des groupes Et_3SiO-, ayant des déplacements chimiques différents pour les deux isomères, il nous a été possible de déterminer les pourcentages en ces deux dérivés ; les valeurs trouvées sont voisines (de 47 à 50 % d'isomère "thréo" pour 50 à 53 % d'isomère

TABLEAU XXXI

ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR DIVERS ALDEHYDES AROMATIQUES, EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/Et_2S

R-CHO avec R=	RCH_2OSiEt_3 (Rdt %)	$R-\underset{Et_3SiO}{CH}-\underset{OSiEt_3}{CH}-R$ (Rdt %)	Volume H_2 dégagé (ℓ)
Me	f*	79	0,90
MeO	17	74	0,85
Cl	f*	90	1,00
iPr 	16	73	0,85
Me 	f*	87	0,95
MeO 	17	76	0,85
Cl 	f*	88	1,00
MeO 	f*	90	1,00
	23	57	0,85

* f : faible pourcentage (< 4-5 %)

Aldéhyde (0,1 mole) + $HSiEt_3$ (0,1 mole) + Ni/Et_2S

Température du bain : 130°C

"érythro"). Les déplacements chimiques des protons H(a), pour les deux formes, ont été mentionnés dans le tableau XXXVIII.(p.154).Dansles cas des ortho-méthyl- et ortho-chlorobenzaldéhydes, nous avons constaté qu'il n'y avait qu'un signal au lieu des deux prévus, dans la région considérée, pour les produits de duplication obtenus ; l'existence de ce pic unique pouvait indiquer soit que l'on n'obtenait qu'un seul diastéréoisomère ou alors que les signaux correspondant aux deux isomères avaient même déplacement chimique. Nous avons dû passer aux hydrobenzoïnes (par méthanolyse) ou aux dioxolannes (par traitement des hydrobenzoïnes par l'acétone en présence de sulfate de cuivre anhydre), puis analyser par R.M.N. les dérivés obtenus. Dans les deux cas, nous avons trouvé que les produits de duplication étaient bien constitués des deux formes "thréo" et "érythro" en quantités sensiblement égales.

VI DISCUSSION

La réaction du triéthylsilane sur le benzaldéhyde, réalisée en présence du catalyseur Ni/SiH est plus ou moins complexe selon les conditions opératoires

1°) A température ambiante nous observons un phénomène identique à celui que nous avions pour les aldéhydes aliphatiques, en l'absence de solvant : il y a, en effet formation, d'une part du dérivé d'addition (benzyloxysilane) et, d'autre part, d'éther benzylique ainsi que de siloxane ; nous observons, en outre, la formation d'une faible quantité de toluène. Lorsque nous avons voulu, comme dans le cas des aldéhydes aliphatiques, orienter la réaction vers la formation quantitative d'éther-oxyde, en opérant avec un excès d'aldéhyde, la vitesse réactionnelle décroît de façon très forte, mais nous obtenons toujours les mêmes produits en fin de réaction avec seulement de légères modifications en pourcentages relatifs.

Nous pouvons, encore envisager, pour les évolutions qui conduisent soit au dérivé d'addition soit à l'éther benzylique et au siloxane, des mécanismes réactionnels identiques à ceux proposés lors de l'étude de la réaction des silanes sur les aldéhydes aliphatiques en présence de ce même catalyseur, sans solvant (voir p 54 à 57).

2°) Lorsque nous avons opéré en surchauffant le mélange réactionnel, nous avons constaté que la réaction était totalement différente, et nous obtenions, au terme de la réaction, essentiellement une résine schématisée $(-Ar-CH_2-)_n$, du siloxane et de l'eau, ainsi que de faibles quantités de toluène et de benzyltoluène. La formation de ces divers dérivés peut être expliquée, semble-t-il, par l'obtention d'abord du composé d'addition, le benzyloxytriéthylsilane, qui réagirait, sans doute rapidement, sur lui-même, à la température où nous opérons, en conduisant à $(-Ar-CH_2-)_n$, Et_6Si_2O et H_2O, comme nous avons pu l'observer par ailleurs. Le toluène peut provenir, comme nous le verrons par la suite, de la réaction de $HSiEt_3$ sur une petite quantité d'éther benzylique formé parallèlement au benzyloxysilane.

Le benzyltoluène (semble-t-il un mélange d'isomères de position) paraît dû à une réaction de condensation entre Ph-Me et $Ph-CH_2-OSiEt_3$ (analogue à celle qui conduit aux polymères $(-Ar-CH_2-)_n$ à partir de plusieurs molécules de $PhCH_2-OSiEt_3$) ; ce qui pourrait s'écrire :

$$Ph-Me + Ph-CH_2-OSiEt_3 \xrightarrow{Cat^r\ Ni/SiH}$$

$$Ph-CH_2-C_6H_4-Me + 1/2\ (Et_6Si_2O + H_2O)$$

3°) En opérant, dans les conditions habituelles, (bain d'huile à 120-130°C), nous observons une évolution rappelant celle obtenue à température ambiante lorsque nous réalisons la réaction par addition du triéthylsilane au benzaldéhyde ; il se forme, en effet du benzyloxytriéthylsilane, de l'hexaméthyldisiloxane, de l'oxyde de benzyle et du toluène. La formation du benzyloxytriéthylsilane et celle de l'éther benzylique a déjà été expliquée plus haut, celle du toluène peut l'être par la réaction entre l'oxyde de benzyle, qui se serait formé dans un premier temps, et le triéthylsilane présent dans le milieu ; nous avons obtenu effectivement du toluène avec un bon rendement, en faisant réagir ces deux composés, l'un sur l'autre, dans les conditions de la réaction précédente.

$$Ph\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}Ph \xrightarrow[Cat^r\ Ni/SiH]{HSiEt_3} \begin{cases} Ph\ Me \\ PhCH_2OSiEt_3 \\ Et_6Si_2O \\ \text{(produits lourds)} \end{cases}$$

Lorsque la réaction de $HSiEt_3$ sur le benzaldéhyde est réalisée, à la même température, en inversant le sens de l'addition, les produits formés sont différents des précédents : en effet, quand on ajoute, progressivement le benzaldéhyde au triéthylsilane, il ne se forme que deux produits, le dérivé d'addition $PhCH_2OSiEt_3$ (Rdt = 73 %) et le dérivé de duplication $Et_3SiO(Ph)CH\text{-}CH(Ph)OSiEt_3$ (Rdt = 27 %). La formation du dérivé d'addition a pu être rendue quasi-quantitative, en opérant, de façon analogue, en présence d'un solvant, le benzène. L'obtention du dérivé de duplication a pu être, à l'inverse, rendue pratiquement unique en opérant avec un catalyseur souillé par des dérivés sulfurés.

Nous avons tenté d'expliquer les différentes évolutions observées (voir tableau XXXII) : on peut penser que celles-ci débutent toutes par une attaque, au niveau du catalyseur au nickel, du groupe carbonyle du

TABLEAU XXXII

ACTION DE $HSiEt_3$ SUR LE BENZALDEHYDE, EN PRESENCE DE CATALYSEUR AU NICKEL

Cat^r	Solv^t	t°(C) du bain	rapport $\frac{HSiEt_3}{PhCHO}$	Mode Opér.	Rendements en produits formés							
					$PhCH_2O-Et_3Si$ (I)	$(Et_3SiO-CHPh)_2$ (II)	$PhCH_2O-PhCH_2$ (III)	$Et_3Si-O-Et_3Si$ (IV)	PhMe (V)	$C_6H_4(Me)(CH_2Ph)$ (VI)	H_2O (VII)	$(-CH_2Ar-)_n$ (VIII)
Ni/SiH	néant	20	0,1/0,1	a	++		+++	+++	+			
"	"	20	0,1/0,4	a	+		++++	++++	+			
"	"	160	0,1/0,1	a				+++	++	+	++	+++
"	"	130	"	a	+++	++						
"	"	130	"	b	++++	++						
"	"	130	"	c	++		++	++++	++			
"	PhH	100	"	b	++++	+						
Ni/Et_2S	néant	130	"	a	+	++++						

Pour les Rdts (précisés dans le texte) nous avons retenu ici seulement l'ordre de grandeur :
+ : < 20 % ; ++ : entre 20 et 50 % ; +++ : entre 50 et 70 % ; ++++ : > 70 %
Modes opératoires .— (a) : agitation des réactifs mélangés dès le départ ; (b) : addition goutte à goutte de PhCHO : (c) : addition goutte à goutte de $HSiEt_3$.

benzaldéhyde par l'atome de silicium du triéthylsilane, conduisant à un radical $Ph-\dot{C}H-OSiEt_3$ lié au catalyseur. Suivant les conditions expérimentales, cette entité $Ph(Et_3SiO)CH-\!\!\!

- Lorsqu'on opère avec un catalyseur ne possédant que très peu de centres actifs (cas des catalyseurs au nickel souillés de dérivés sulfurés), la vitesse réactionnelle décroît de façon sensible, et chaque radical $Ph(Et_3SiO)CH-\!\!\!

PARTIE EXPERIMENTALE

I - ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LE BENZALDEHYDE, EN PRESENCE DE Ni/SiH SANS SOLVANT

Les modes opératoires, pour les réactions effectuées à chaud ou à température ambiante, sont identiques à ceux décrits dans la partie expérimentale concernant les réactions des aldéhydes aliphatiques sur les hydrogénosilanes.

Les résultats relatifs à ces différentes réactions ont été donnés précédemment dans le texte.

II - ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LES ALDEHYDES AROMATIQUES, EN PRESENCE DE BENZENE ET DE CATALYSEUR Ni/SiH

La réaction est effectuée dans un ballon muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant ; l'appareil est préservé de l'humidité par une colonne à chlorure de calcium reliée au réfrigérant et à l'ampoule à brome. Le dégagement gazeux à été recueilli sur cuve à eau à l'aide d'un dispositif adapté à la sortie de la colonne dessèchante. Dans le ballon, mis sous atmosphère d'argon, on introduit le catalyseur Ni/SiH préparé suivant la méthode habituelle et ayant subi plusieurs lavages successifs avec du benzène, suivis de décantations par centrifugation ; on ajoute 50 cm^3 de benzène et 0,1 mole de l'aldéhyde aromatique considéré ; on verse ensuite, goutte à goutte 0,1 mole (11,6 g) de triéthylsilane (en une demi-heure environ) dans le mélange chauffé par un bain d'huile porté à 100°C. Nous poursuivons le chauffage jusqu'à cessation du dégagement gazeux (de 1 à 3 heures selon l'aldéhyde). Le benzène est éliminé par distillation, puis le mélange réactionnel est rectifié, et les produits d'addition et de duplication isolés.

Dans les tableaux XXVII et XXVIII (p. 152 et 153), nous avons reporté les rendements en produits obtenus.

Dans le cas des benzaldéhydes substitués par un groupe fonctionnel, tel que -OR, -Cl, capable de réagir sur le triéthylsilane, il peut y avoir réaction totale sur les deux fonctions : une addition en sens inverse des réactifs favorise celle-ci, et elle peut être menée à son terme, en opérant avec une quantité de silane légèrement supérieure au double de la quantité d'aldéhyde.

III - ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LES ALDEHYDES AROMATIQUES, EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/Et_2S

Au catalyseur Ni/Et_2S, nous avons ajouté, toujours en atmosphère inerte, 0,1 mole (11,6 g) de triéthylsilane et 0,1 mole de l'aldéhyde aromatique envisagé, puis porté l'ensemble au reflux du triéthylsilane (bain d'huile à 130°C). L'évolution de la réaction est suivie par le dégagement gazeux et l'expérience est considérée comme terminée lorsqu'il y a cessation totale du dégagement. Nous avons ensuite distillé les produits réactionnels ; nous donnons dans les tableaux XXX, XXXI (p.136 et 139) les dégagements d'hydrogène et les rendements en produits obtenus.

IV - CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES DERIVES OBTENUS LORS DE CES REACTIONS

Les caractéristiques physiques et les analyses élémentaires des aryloxytriéthylsilanes et des bis (triéthylsiloxy)-1,2 diaryl-1,2 éthanes obtenus, sont indiquées dans les tableaux XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII, XXXVIII.

Dans les spectres infrarouges de ces composés, qui possèdent tous un groupement Et_3Si-, on peut reconnaître facilement, en tenant compte d'autres travaux (60) (70), les absorptions caractéristiques des groupes éthyles liés au silicium. Dans la région 2800-3000 cm^{-1}, se trouvent plusieurs fortes bandes correspondant aux vibrations de

TABLEAU XXXIII

DERIVES D'ADDITION : $R-CH_2-OSiEt_3$

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES

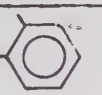
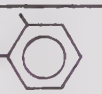
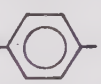
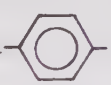
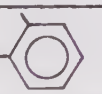
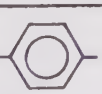
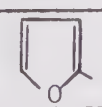
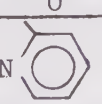
R=	Eb (°C/mm Hg)	n_D^{20}	d_4^{20}	R.M. trouvée	R.M. calculée
	94/0,7	1,4854	0,926	68,88	69,32
MeO-	122/0,6	1,4942	0,968	75,72	75,92
MeO-	123/0,6	1,4944	0,970	75,72	75,80
MeO- 	126/0,8	1,4954	0,971	75,72	75,92
Me-	114/1	1,4875	0,921	73,91	73,95
Me- 	113/0,8	1,4927	0,928	74,03	73,95
iPr- 	116/1	1,4869	0,913	83,29	83,21
Cl- 	121/1	1,5032	1,024	74,12	74,16
Cl- 	135/2,5	1,4992	1,019	74,03	74,16
Et_3SiO- 	171/1	1,4875	0,941	107,85	107,49
	80/2	1,4570	0,946	61,06	61,25
	106/1	1,4851	0,948	67,30	67,38

TABLEAU XXXIV

DERIVES D'ADDITION : $R-CH_2-OSiEt_3$
ANALYSE ELEMENTAIRE

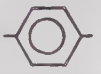
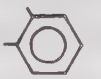
R =	Pourcentage trouvé (calculé)				
	C %	H %	Si %	Cl %	N %
	69,88 (70,14)	10,11 (9,89)	12,59 (12,61)		
MeO 	66,92 (66,61)	9,65 (9,58)	10,96 (11,09)		
MeO	67,12 (66,61)	9,61 (9,58)	11,19 (11,09)		
MeO 	66,29 (66,61)	9,70 (9,58)	11,16 (11,09)		
Me	71,25 (71,12)	10,26 (10,23)	11,84 (11,86)		
Me	71,98 (71,12)	10,25 (10,23)	11,75 (11,86)		
iPr	72,75 (72,66)	10,63 (10,67)	10,58 (10,62)		
Cl	61,05 (60,79)	8,17 (8,24)	10,83 (10,93)	13,75 (13,82)	
Cl	61,23 (60,79)	8,26 (8,24)	10,91 (10,93)	13,90 (13,82)	
	62,23 (62,21)	9,72 (9,49)	13,23 (13,22)		
	64,92 (64,52)	9,55 (9,48)	12,29 (12,57)		6,45 (6,27)

TABLEAU XXXV

DERIVES DE DUPLICATION : R-CH(OSiEt$_3$)-CH(OSiEt$_3$)-R

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES.

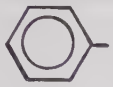
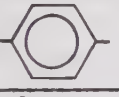
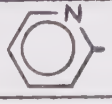
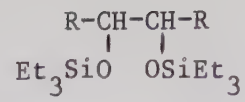
R =	Eb (°C/mmHg)	n_D^{20}	d_4^{20}	R.M. trouvée	R.M. calculée
	178/0,5	1,5068	0,970	135,69	135,26
MeO	214/0,8	1,5147	1,012	149,63	149,31
MeO	198/0,2	1,5131	1,009	149,68	149,31
MeO	201/0,5	1,5117	1,011	149,15	149,31
Me 	192/1	1,5083	0,968	146,01	145,77
Me	194/0,8	1,5109	0,970	145,32	145,77
iPr	193/0,7	1,5006	0,943	164,51	164,29
Cl	202,0,5	1,5209	1,065	146,19	145,79
Cl	197/0,4	1,5206	1,070	145,52	145,79
"érythro" (solide)	168/2 F=97°C				
"thréo" (liquide)	168/2	1,4790	1,002	120,37	119,31
	188/1 F=68°C				

TABLEAU XXXVI

DERIVES DE DUPLICATION : 

ANALYSE ELEMENTAIRE

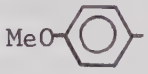
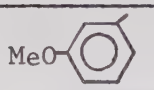
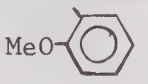
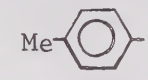
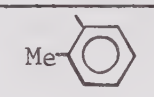
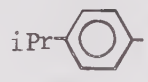
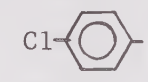
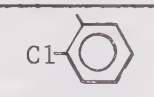
R =	Pourcentage trouvé (calculé)				
	C %	H %	Si %	Cl %	N %
	70,42 (70,46)	9,75 (9,48)	12,59 (12,64)		
	66,99 (66,88)	9,05 (9,22)	11,26 (11,14)		
	67,28 (66,88)	9,06 (9,22)	11,02 (11,14)		
	67,15 (66,88)	9,25 (9,22)	11,07 (11,14)		
	71,66 (71,42)	9,72 (9,85)	11,89 (11,86)		
	71,58 (71,42)	9,74 (9,85)	11,88 (11,86)		
	73,03 (72,94)	10,29 (10,33)	10,62 (10,66)		
	60,92 (61,03)	7,96 (7,88)	11,04 (11,16)	14,23 (14,16)	
	61,01 (61,03)	7,89 (7,88)	11,13 (11,16)	13,94 (14,16)	
méso solide	62,18 (62,51)	8,89 (9,06)	12,98 (13,29)		
iso liquide	62,35 (62,51)	8,68 (9,06)	13,12 (13,29)		
	64,65 (64,88)	9,21 (9,05)	12,53 (12,60)		6,48 (6,29)

TABLEAU XXXVII

DERIVES D'ADDITION : $R-CH_2^a-OSiEt_3$

CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES

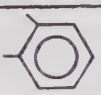
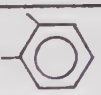
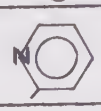
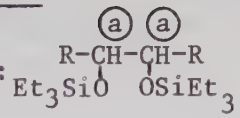
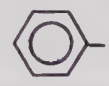
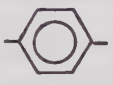
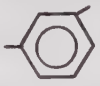
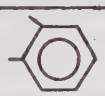
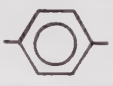
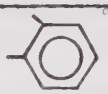
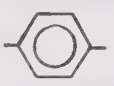
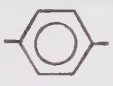
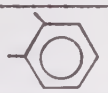
R =	I.R.	R.M.N. (δppm Ref. T.M.S.)	
	νa (C-O) (cm^{-1})	δ Ha	autres protons
	1098	4,65	7,19(C_6H_5)
MeO	1087	4,63	7,05(C_6H_4) ; 3,59(CH_3O)
MeO	1103	4,62	3,59(CH_3O)
MeO 	1081	4,75	3,59(CH_3O)
Me	1091	4,62	7,07(C_6H_4) ; 2,22(CH_3)
Me 	1081	4,62	2,20(CH_3)
iPr	1074	4,63	7,11(C_6H_4) ; 2,82(-CH)
Cl	1087	4,61	7,16(C_6H_4)
Cl	1099	4,78	
Et_3SiO	1086	4,65	7,03(C_6H_4)
	1076	4,60	7,29 et 6,19(H furanniques)
	1090	4,80	

TABLEAU XXXVIII

DERIVES DE DUPLICATION : 

CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES

R =		I.R.	R.M.N. (δppm Ref. T.M.S.)	
		νa (C-O) (cm^{-1})	δ Ha	autres protons
	érythro	1100	4,49	
	thréo		4,70	
MeO 	érythro	1096	4,48	3,82(CH_3O)
	thréo		4,66	3,77(CH_3O)
MeO 	érythro	1103	4,44	3,68(CH_3O)
	thréo		4,63	3,54(CH_3O)
MeO 	érythro	1092	5,21	3,52(CH_3O)
	thréo		5,37	3,45(CH_3O)
Me 	érythro	1097	4,46	2,29(CH_3)
	thréo		4,64	2,21(CH_3)
Me 	érythro	1082	4,92	2,37(CH_3)
	thréo		4,92	1,78(CH_3)
iPr 	érythro	1092	4,39	
	thréo		4,63	
Cl 	érythro	1091	4,51	
	thréo		4,78	
Cl 	érythro	1082	5,35	
	thréo		5,35	
	érythro	1082	4,82	6,27 et 7,33(H furanniques)
	thréo		4,92	6,03 et 7,19(H furanniques)
	érythro	1086	5,17	
	thréo		5,22	

valence ν (C-H) symétriques et antisymétriques des groupements CH_2 et CH_3, auxquelles se superposent les harmoniques des vibrations de déformation δ (CH_2) et δ (CH_3). Les absorptions correspondant aux vibrations de déformation, "wagging" et "rocking", se situent dans les régions suivantes : 1450-1465 cm^{-1} δs ($C-CH_3$) et δa ($C-CH_3$) ; 1410-1415 cm^{-1} δ ($Si-CH_2$) ; 1370-1380 cm^{-1} δs ($C-CH_3$) ; 1235-1240 cm^{-1} ω (CH_2) ; 1010-1015 cm^{-1} r ($Si-CH_2$) ; 1000-1005 cm^{-1} r (CH_3) ; 725-730 cm^{-1} r ($Si-CH_2$) , quant à la vibration de valence ν (C-C) elle donne une bande d'absorption vers 970-980 cm^{-1}.

Nous notons, sur les spectres, une autre bande de forte intensité correspondant à la vibration νa (C-O) et se situant dans la région 1080-1100 cm^{-1}. Nous donnons dans les tableaux XXXVII et XXXVIII, les valeurs de νa (C-O) mesurées pour les différents composés synthétisés, en solution dans le tétrachlorure de carbone. La mise en solution dans un solvant donneur de protons tel que le chloroforme, entraîne un abaissement notable (de l'ordre de 5 cm^{-1}) de la fréquence de cette bande et permet de confirmer cette interprétation.

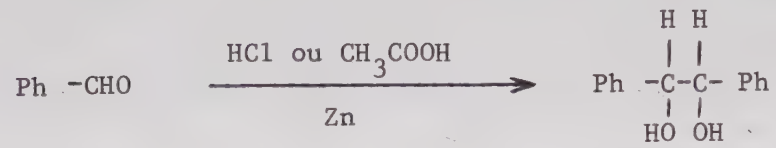
Par spectrométrie R.M.N., nous pouvons repérer facilement dans la région 4,6-4,8 ppm, les protons liés aux atomes de carbone porteurs d'un groupement triéthylsiloxylé ; les positions de signaux correspondants ainsi que celles des autres protons caractéristiques des molécules considérées, sont données dans les tableaux XXXVII et XXXVIII.

V - DERIVES DE REFERENCE

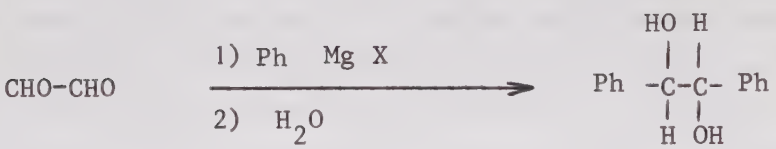
Les composés du type $Ar-CH_2-OSiEt_3$ ont été préparés selon des méthodes déjà décrites précédemment (p. 70).

Les deux formes diastéréoisomères des bis (triéthylsiloxy)-1,2 diaryl-1,2 éthanes n'ont été synthétisées séparément que dans le cas le plus simple, celui de l'hydrobenzoïne elle-même. Les deux isomères du bis(triéthylsiloxy)-1,2 diphényl-1,2 éthane ont été obtenus selon la méthode de SAUER (22)

légèrement modifiée (pour élever la température du milieu réactionnel, le benzène a été substitué à l'éther comme solvant); nous sommes partis des formes diastéréoisomères pures des hydrobenzoïnes, elles-mêmes préparées comme l'ont indiqué KUNH et REBEL (68) pour la forme érythro et WREN et STILL (69) pour la forme thréo.



érythro



thréo

VI - DOSAGE DES FORMES DIASTEREOISOMERES DANS LES DIFFERENTS COMPOSES HYDROBENZOINIQUES OBTENUS

Dans le cas du dérivé de duplication obtenu lors de la réaction du triéthylsilane sur le benzaldédhyde, le dosage des deux formes diastéréoisomères a été effectué en comparant, dans la région 860-920 cm^{-1}, une solution de ce dérivé dans le tétrachlorure de carbone à des mélanges des deux formes en quantités connues dans ce même solvant. Les spectres infrarouges (fig.6) p. 131 présentent, dans cette région, des bandes différentes pour les deux formes : elles se situent respectivement à 893 et 912,7 cm^{-1} pour la forme érythro et à 899,5 et 916,4 cm^{-1} pour le forme thréo. Sur cette figure nous voyons que le spectre du produit correspond sensiblement à celui d'un mélange en quantités sensiblement égales des deux formes.

Ce résultat a pu être aisément confirmé par R.M.N. dans le cas des différents autres composés disiloxylés hydrobenzoïniques obtenus ;

c'est cette méthode que nous avons utilisée pour déterminer les pourcentages des deux formes diastéréoisomères présentes.

Comme nous l'avons mentionné plus haut (p.140),le dosage de ces formes n'a pu être ainsi fait dans le cas des ortho-méthyl et ortho-chlorobenzaldéhydes, les deux isomères présentant en R.M.N. un même déplacement chimique pour les protons situés sur les atomes de carbone porteurs des groupements Et_3SiO-. Ce dosage a cependant été rendu possible pour le bis(triéthylsiloxy)-1,2 di(o-tolyl)-1,2 éthane, en prenant en considération les protons des groupes méthyle situés sur les noyaux aromatiques (voir tableau XXXVIII) ; nous avons pu constater que, dans ce cas encore, les formes thréo et érythro étaient formées en quantités égales. Nous avons, d'ailleurs, confirmé ce dosage de la façon suivante : nous avons, tout d'abord, réalisé la méthanolyse en milieu acide du dérivé de duplication obtenu (0,1 mole du dérivé de duplication + 50 cm^3 de méthanol absolu + 2 à 3 gouttes d'acide chlorhydrique concentré ; chauffage au reflux 2 heures) ; la diméthyl-2,2' hydrobenzoïne est isolée après élimination de l'excès de méthanol et du méthoxysilane formé ; puis par R.M.N. , on a dosé par intégration, les protons situés sur les atomes de carbone porteurs des groupes hydroxyle , de la diméthyl-2,2' hydrobenzoïne.

Nous avons trouvé : -forme thréo (δH=4,71 ppm) : 49 %
-forme érythro (δH=5,00 ppm) : 51 %

Cette méthode approchée de dosage des deux formes diastéréoisomères du dérivé disiloxylé hydrobenzoïnique peut être considérée comme valable car on sait que lors du passage, par alcoolyse d'un alcoxysilane à l'alcool correspondant, il y a rétention de configuration au niveau de l'atome de carbone porteur de la fonction, la scission s'effectuant entre l'atome de silicium et l'atome d'oxygène (66)

Dans le cas de l'ortho-chlorobenzaldéhyde, nous avons effectué la méthanolyse du dérivé de duplication comme ci-dessus ; puis après avoir éliminé l'excès de méthanol et le méthoxytriéthylsilane nous avons

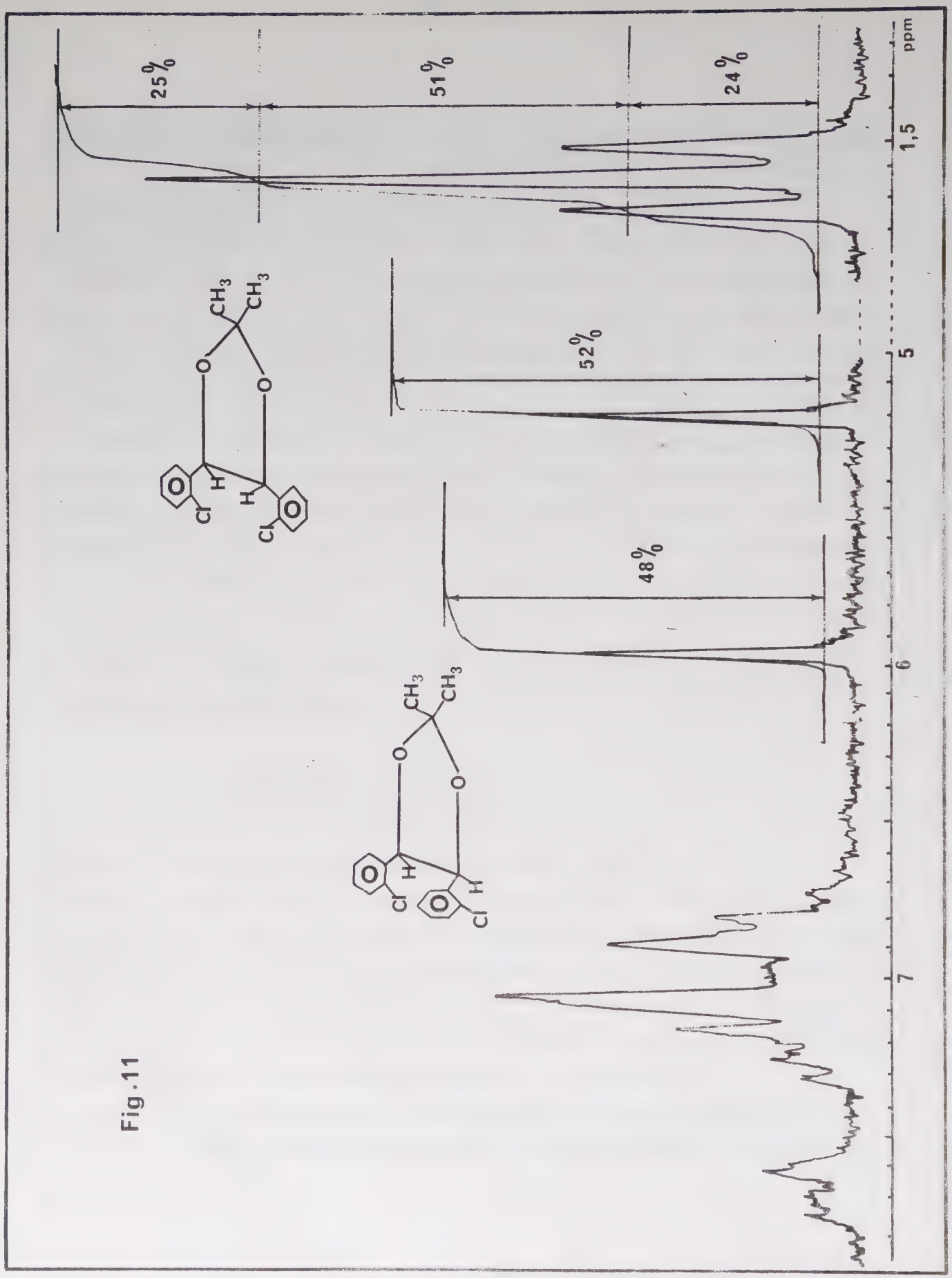
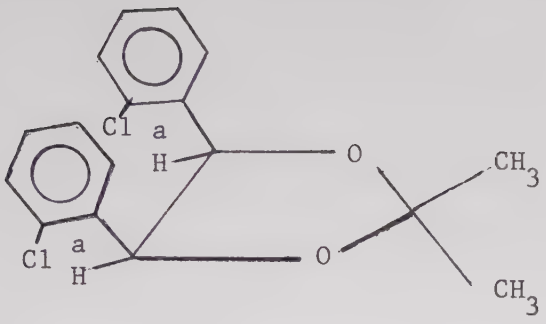
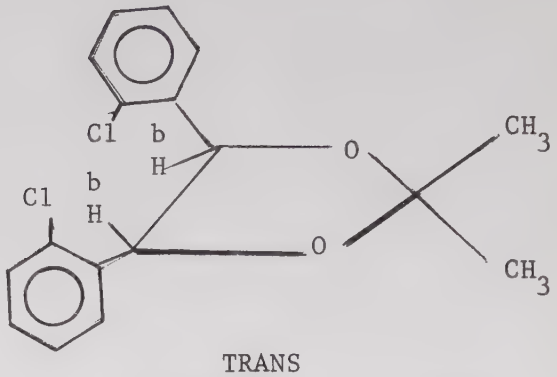


Fig.11

transformé (Rdt : 92 %) le mélange des diols en leurs dioxolannes (67), (Eb_1 = 162-4°C) ; nous avons analysé ceux-ci par R.M.N. (Fig. 11)



CIS
correspondant à la forme
érythro du diol
δHa = 5,97 ppm



TRANS
correspondant à la forme
thréo du diol
δHb = 5,20 ppm

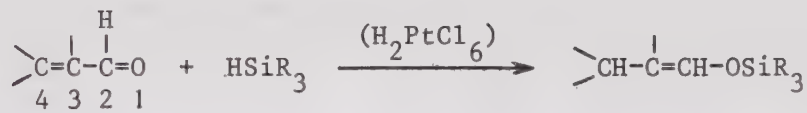
Nous avons trouvé que les dioxolannes cis et trans étaient en pourcentages sensiblement identiques (Cis : 48 %, Trans : 52 %), ce qui implique que les deux formes du dérivé disiloxylé de type hydrobenzoïnique formé étaient elles-mêmes en quantités à peu près égales.

C H A P I T R E IV

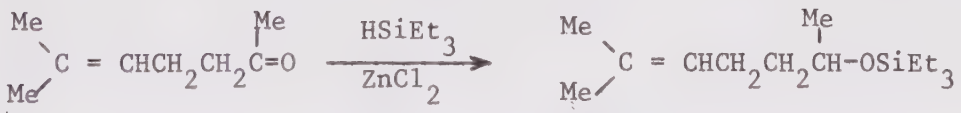
ACTION D'HYDROGENOSILANES SUR DIVERS ALDEHYDES ETHYLENIQUES EN PRESENCE DE CATALYSEUR AU NICKEL

Les aldéhydes éthyléniques possèdent deux sites réactifs, fonction aldéhyde et double liaison éthylénique, sur lesquels les silanes peuvent, en principe réagir ; lorsque les sites réactionnels sont éloignés, on peut s'attendre à avoir des réactions d'addition sur C=O ou C=C, ainsi que formation d'énoxysilanes. Lorsque la double liaison est contigüe au groupe carbonyle, on attend aussi la possibilité d'addition 1-4 sur le système conjugué.

Les seuls travaux relatifs à l'action des hydrogénosilanes sur les aldéhydes éthyléniques, dont nous ayons connaissance sont ceux de PETROV et SADIKH-SADE (64) (65), et concernent l'action de $HSiR_3$ sur les aldéhydes α-éthyléniques, catalysée par addition d'acide chloroplatinique ; il se forme des énoxysilanes par addition 1-4 :



Pour ce qui concerne les composés carbonylés possédant une double liaison éthylénique isolée, nous devons citer les travaux de R.CALAS, É.FRAINNET et J.BONASTRE (26) sur les cétones éthyléniques : ces auteurs, en présence de chlorure de zinc, constatent une fixation sélective du triéthylsilane sur le groupement carbonyle, la double liaison éthylénique étant respectée.



Nous pouvons, aussi, mentionner un certain nombre de travaux relatifs à l'action d'hydrures des éléments de la colonne IV B sur les composés carbonylés éthyléniques J. SATGÉ et M. LESBRE ont, ainsi, étudié la réaction

des trialkylgermanes sur des aldéhydes et des cétones possédant une double liaison éthylénique dans la chaîne, en présence de poudre de cuivre, ils ont uniquement obtenu l'addition sur le groupe carbonylé. Dans le cas des cétones α-éthyléniques, l'addition 1-4 a été réalisée avec les trialkylgermanes après addition de H_2PtCl_6 (72). Ces mêmes auteurs ont constaté un comportement différent avec les halogénogermanes (73) (74), les phénylgermanes et les phénylhalogénogermanes (75) qui, eux, s'additionnent, sous catalyse radicalaire ou sous simple effet thermique, sur la double liaison éthylénique. Ils ont, cependant, constaté qu'un encombrement stérique important au niveau de la double liaison peut orienter l'addition du germane sur le groupement carbonyle lorsque la double liaison est isolée dans la chaîne, ou donner une addition 1-4 lorsque celle-ci est conjuguée avec le groupement carbonyle.

$$\geq C=C-C=O \;+\; HGeI_3(HI+GeI_2) \longrightarrow I_3Ge-C-CH-C=O \quad (74)$$

$$\geq C=C-C=O \;+\; HGeX_nR_{3-n} \longrightarrow X_nR_{3-n}Ge-C-CH-C=O \quad (73)(75)$$

avec R = C_6H_5 ou C_2H_5

Dans la série de l'étain, M. PEREYRE et J. VALADE (76) ont, de leur côté, étudié l'action d'hydrures stanniques sur ces mêmes types de composés ; ils ont montré que lorsque les deux insaturations étaient éloignées l'une de l'autre, les deux types de réactions, précédemment décrits, pouvaient intervenir isolément ou simultanément selon les réactifs antagonistes et les conditions expérimentales. Ils ont, de même, envisagé l'action de l'hydrure de tributylétain sur les cétones α-éthyléniques, et, ont constaté que la réaction principale est toujours celle amenant à la formation de dérivé d'addition 1-4 ; à côté de ce composé d'addition, ils obtiennent un peu de cétone saturée (77).

$$\geq C=C-C=O \xrightarrow{H-SnBu_3} \geq CH-C=C- \quad + \varepsilon \; (\geq CHCHC- + Bu_3SnSnBu_3)$$

$OSnBu_3$; O

L'action de l'hydrure de triphénylétain sur les cétones α-éthyléniques entraîne une hydrogénation de la double liaison éthylénique et ils ont observé la formation d'une cétone saturée et d'hexaphényldiétain. Ces auteurs concluent que, dans ce cas, il s'agit encore d'une action du stannane aux bornes 1-4 du système conjugué, mais que le dérivé obtenu réagirait immédiatement sur une nouvelle molécule de triarylstannane pour donner naissance aux composés effectivement isolés (77) ; ces résultats ont été confirmés par d'autres auteurs : A.J. LEUSINK et J.G. NOLTES (78).

$$2HSnPh_3 + \rangle C=C-C=O \longrightarrow \rangle CH-CH-C=O + Ph_3Sn-SnPh_3$$

Nous avons, pour notre part, envisagé les réactions d'hydrogénosilanes sur les aldéhydes éthyléniques en présence de différents catalyseurs au nickel, et comparé les résultats à ceux obtenus avec d'autres catalyseurs métalliques.

I - ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR DES ALDEHYDES POSSEDANT UNE DOUBLE LIAISON ETHYLENIQUE ISOLEE DANS LA CHAINE

Nous avons, dans un premier temps, été amenés à étudier le comportement d'aldéhydes éthyléniques dont la double liaison éthylénique n'est pas conjuguée avec le groupe carbonyle, tels que l'undécène-9 al ou l'undécène-10 al.

Undécène-9 al

En présence de catalyseur au nickel Ni/SiH, l'undécène-9 al réagit sur le triéthylsilane, dans le benzène, pour conduire au produit d'addition sur le groupe carbonyle accompagné, comme dans le cas des aldéhydes aliphatiques, d'une petite quantité de l'énoxytriéthylsilane correspondant (8 %) ; la double liaison éthylénique n'est pas attaquée par le silane.

$$Me\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}CHO \xrightarrow[Cat^r\ Ni/SiH\ ;\ C_6H_6]{HSiEt_3} \left(\begin{array}{l} Me\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH_2\text{-}OSiEt_3 \\ + \\ Me\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_6\text{-}CH{=}CH\text{-}OSiEt_3 \end{array} \right)$$

Nous avons vérifié que, dans de telles conditions, le silane ne se fixe pas non plus sur la double liaison éthylénique du cyclohéxène ou de l'heptène-1.

L'emploi d'un catalyseur Ni/Et_2S augmente, ici encore, fortement le taux d'énoxysilane dans le mélange obtenu (voir tableau XXXIX)

TABLEAU XXXIX

ACTION DU TRIETHYLSILANE (0,1 mole) SUR L'UNDECENE-9 AL(0,1 mole)

Catalyseur	Solvant	Rendement (%)	Composition (%)	
			alcoxysilane	énoxysilane
Ni/SiH	PhH	91	92	8
Ni/Et_2S	néant	88	52	48

Undécène-10 al

L'undécène-10 al possède une double liaison en bout de chaîne ; il réagit sur le triéthylsilane, en présence de catalyseur Ni/SiH, pour donner le composé d'addition sur le groupe carbonyle. Mais cette addition est accompagnée d'une migration de la double liaison de la position 10 à la position

9 ; nous avons recueilli uniquement, comme produit final, l'undécène-9 oxytriéthylsilane. L'undécène-10 oxytriéthylsilane, soumis aux mêmes conditions expérimentales, en présence de catalyseur Ni/SiH, se transforme bien en son isomère de position, l'undécène-9 oxytriéthylsilane. L'isomérisation, sur catalyseur métallique, d'oléfines ayant la double liaison en bout de chaîne, a déjà été signalée par différents auteurs (114)(115)(116).

$$CH_2=CH-(CH_2)_8-CHO + HSiEt_3 \xrightarrow[PhH]{Cat^r\ Ni/SiH} Me-CH=CH-(CH_2)_7-CH_2OSiEt_3$$

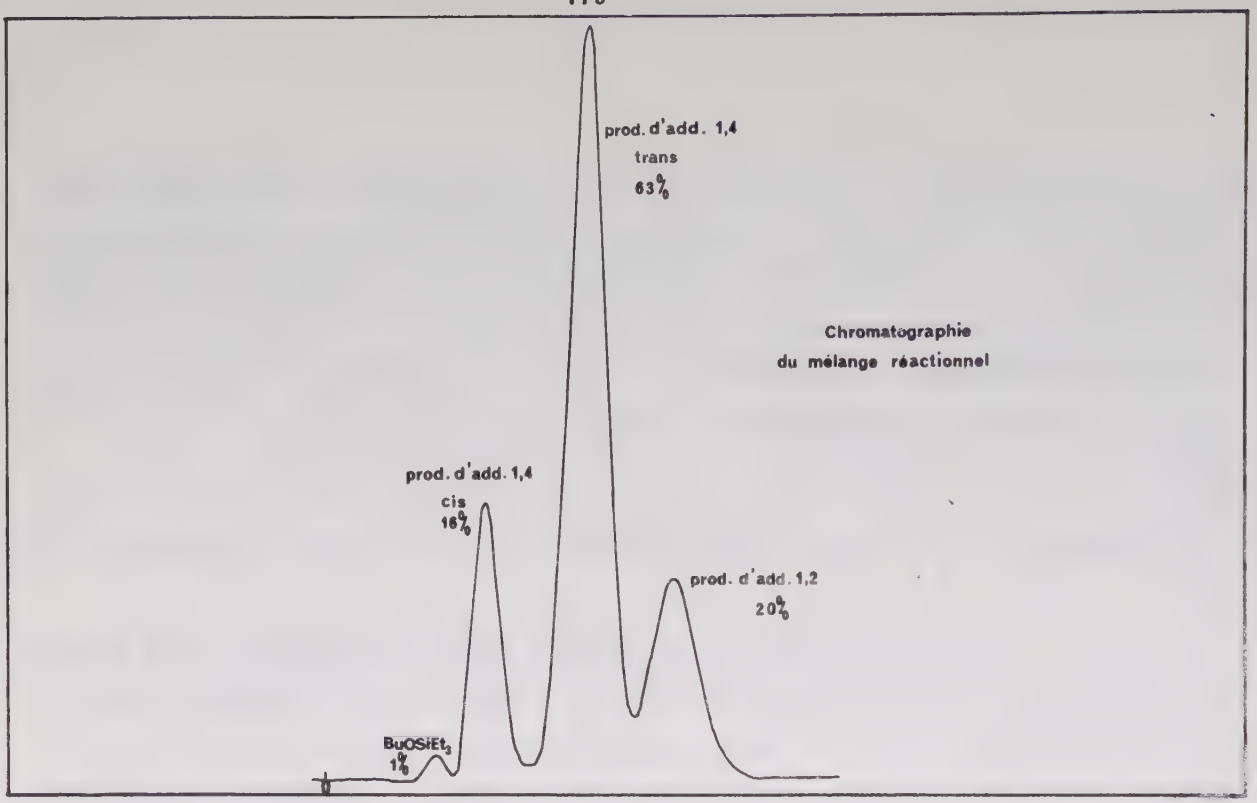
En opérant avec un catalyseur au nickel Ni/Et_2S, nous avons obtenu le produit d'addition accompagné, ici encore, de l'énoxytriéthylsilane correspondant (30 %). Mais lorsque la réaction du silane sur l'aldéhyde est terminée, 7 % des produits de fin de réaction possèdent encore leur double liaison terminale en position 10, le reste des produits formés (93 %) ayant, par suite d'une transposition, la double liaison éthylénique en position 9.

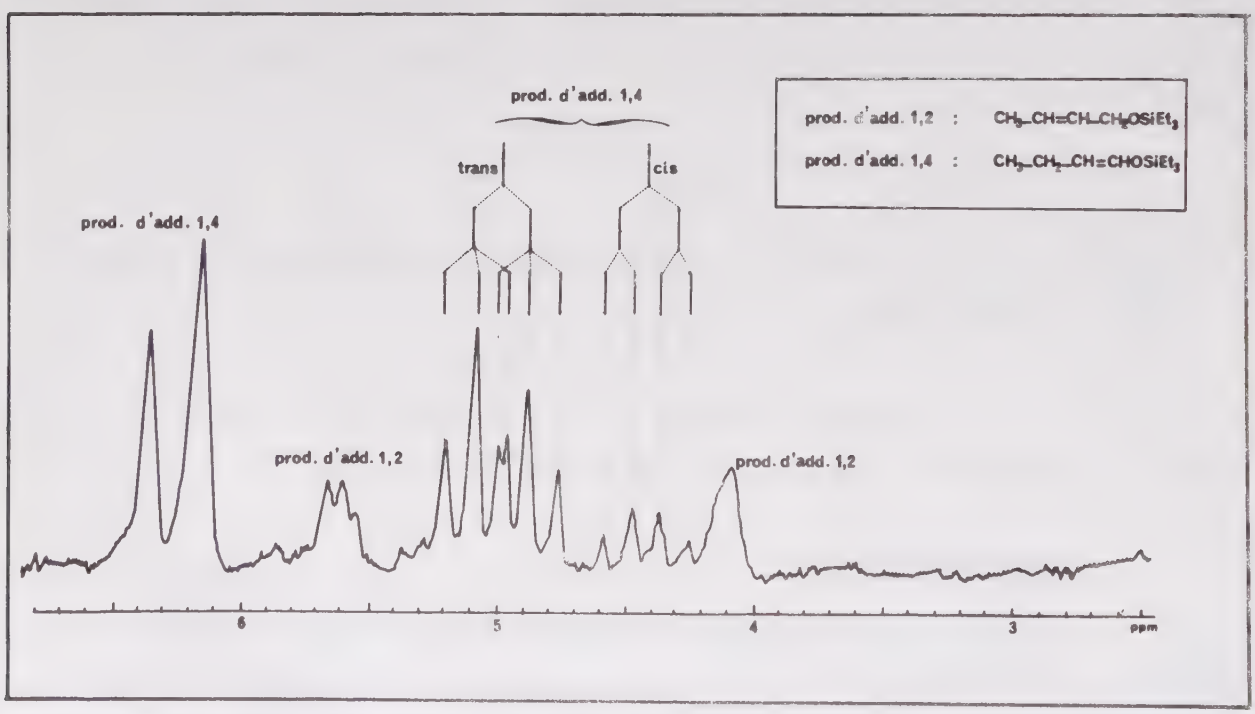
II - ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR DES ALDEHYDES α ETHYLENIQUES, EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/SiH

La réaction, réalisée dans le benzène, au reflux de ce dernier, conduit à la formation des dérivés d'addition "1-4" et "1-2".

Crotonaldéhyde

Ainsi, avec le crotonaldéhyde, nous obtenons, avec 88 % de rendement, un mélange constitué par 20 % de transtriéthylsiloxy-1 butène-2 (addition "1-2") et 79 % de triéthylsiloxy-1 butène-1 (addition "1-4"). Ce mélange est souillé par 1 % environ de triéthylsiloxy-1 butane, qui doit provenir de l'hydrogénation des composés précédents par de l'hydrogène

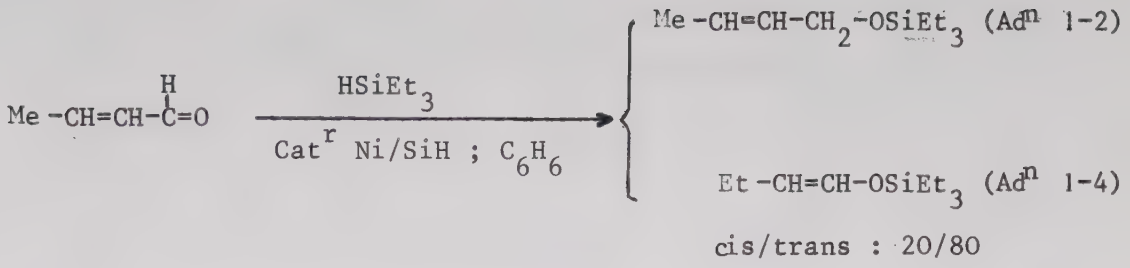




CH_3-CH=CH-CHO + $HSiEt_3$ + Ni /SiH

Fig. 12

adsorbé sur le catalyseur Ni/SiH (fig. 12)



Les proportions des différents dérivés formés ont été déterminées par chromatographie en phase vapeur

Nous notons que le triéthylsiloxy-1 butène-1 est constitué par les deux formes isomères cis et trans avec prépondérance de la dernière 80 % pour 20 % environ de forme cis.

Hexène-2 al, Ethyl-2 hexène-2 al, Citral

Nous avons généralisé cette réaction effectuée, en présence de catalyseur Ni/SiH, au reflux du benzène, à un certain nombre d'aldéhydes α-éthyléniques.

Avec l'héxène-2 al, l'éthyl-2 héxène-2 al et le citral (diméthyl-3,7 octadiène-2,6 al), nous avons trouvé des résultats analogues (voir tableau XL). La réaction principale est la formation de dérivé d'addition "1-4" (de 70 à 80 %), mais ce composé est toujours accompagné du produit d'addition "1-2" sur le groupement carbonyle, ainsi que d'un faible pourcentage d'alcoxytriéthylsilane ; ici encore, dans le cas des dérivés d'addition "1-4" où R=H, il est facile de montrer par R.M.N. que la forme trans prédomine largement (environ 80 %) :

TABLEAU XL

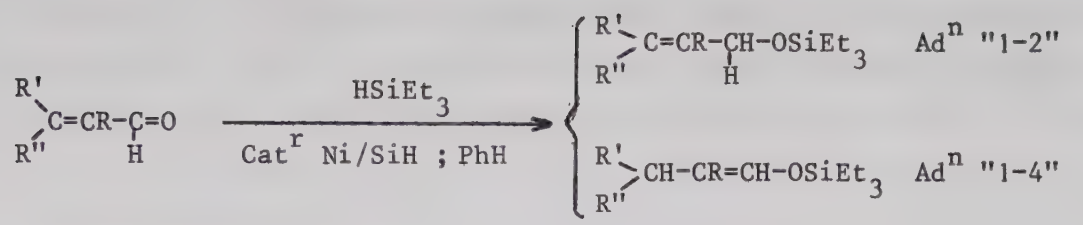
ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LES ALDEHYDES α-ETHYLENIQUES, EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/SiH

Aldéhyde	Rdt (%)	Proportions relatives				
		Et_6Si_2O (%)	$R''(R')CH-CH(R)-CH_2OSiEt_3$ (%)	$R''(R')C=C(R)-CH_2OSiEt_3$ (%)	$R''(R')CH-C(R)=CH-OSiEt_3$ (%)	cis/trans
R=R'=R''=H ✱	79	-	3	2	95	25/75
R=R'=H + R''=Me	88	-	1	20	79	21/79
R'=R''=H ✱ R=Me	85	-	2	3	95	-
R=R'=H + R''=Pr	91	7	2	14	77	22/78
R=Et ; R'=H + R''=Pr	89	3	2	13	82	non déterminé
R=H ; R'=Me + $R''=-(CH_2)_2CH=C(Me)_2$	77	2	3	25	70	18/82
R=H ; R'=H + R''=Ph	(27 ✱✱)	-	51	2	47	40/60

+ Expérience effectuée par addition de l'aldéhyde au mélange $HSiEt_3$-C_6H_6-Cat^r Ni/SiH

✱ Expérience effectuée en autoclave à 110-120°C.

✱✱ Rendement en dérivés légers, en ne tenant pas compte des dérivés de duplication formés parallèlement.



avec : - R=H R'=H R"=Pr
- R=Et R'=H R"=Pr
- R=H R'=Me R"=Et-CH=CMe_2

Propénal, Isobuténal

Dans le cas du propénal et de l'isobuténal (méthyl-2 propénal), même en chauffant de façon à obtenir un fort reflux du mélange (bain d'huile à 100-110°C), nous n'observons aucune réaction. Celle-ci s'effectue à la condition de porter le mélange précédent (aldéhyde α-éthylénique-triéthylsilane-benzène-catalyseur Ni/SiH), dans un autoclave, à la température de 110-120°C : nous n'obtenons pratiquement, dans ce cas, que le produit d'addition "1-4", souillé de quelques pour cents de dérivé saturé, le produit d'addition "1-2" n'ayant pu être mis en évidence qu'en très faibles quantités (de 1 à 3 %).

Cinnamaldéhyde

Avec le cinnamaldéhyde, les résultats se sont révélés nettement différents : à la distillation, nous avons, cette fois, isolé deux fractions de points d'ébullition très distincts. La fraction légère (Eb_2= 120--123°C) (Rdt=27 %) est constituée par 47 % de produit d'addition "1-4",

$Ph-CH_2-CH=CH-OSiEt_3$, (60 % de forme trans et 40 % de forme cis) et 51 % de dérivé saturé $Ph-(CH_2)_3-OSiEt_3$; le produit d'addition "1-2," $Ph-CH=CH-CH_2OSiEt_3$, n'a été mis en évidence que sous forme de traces (2 %). La fraction plus lourde (Eb_2=210-220°C), en quantité plus importante (Rdt = 59 %), est formée par des dérivés ayant une masse moléculaire à peu près double de celle des produits composant la fraction légère ; sa composition centésimale en silicium est voisine de celle de la fraction Eb_2=120-123°C.

Nous avons envisagé la possibilité de formation de produits de duplication, comme dans le cas des aldéhydes aromatiques. Etant donné le point d'ébullition, il ne nous a pas été permis d'analyser cette fraction lourde par C.P.V. En R.M.N. et en I.R., nous obtenons des spectres qui ne se différencient guère de ceux des dérivés bis triéthylsiloxylés de l'hydrocinnamoïne

$$Ph-CH=CH-\underset{\displaystyle Et_3SiO}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle OSiEt_3}{\underset{|}{CH}}-CH=CH-Ph.$$

Mais si ce composé disilicié de l'hydrocinnamoïne paraît constituer la majeure partie de cette fraction lourde, il doit exister, à côté, un pourcentage non négligeable d'autres produits ; en effet, en R.M.N. en dehors des pics correspondant à ce dérivé, nous repérons des perturbations de la ligne de base dans la région des 3,4-3,7 ppm, et dans celle des 4,5-5,5 ppm, semblant indiquer la présence des maillons suivants :

$$Ph-\underset{\displaystyle OSiEt_3}{\underset{|}{CH}}-CH=CH-OSiEt_3 \qquad \text{(II)}$$

$$Ph-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle OSiEt_3}{\underset{|}{CH}}-OSiEt_3 \qquad \text{(III)}$$

$$Ph-\underset{\displaystyle OSiEt_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-OSiEt_3 \qquad \text{(IV)}$$

qui peuvent être assemblés soit deux par deux entre eux, soit avec le chaînon qui entre dans la constitution de l'hydrocinnamoïne disiliciée :

$$Ph-CH=CH-\underset{\displaystyle OSiEt_3}{\underset{|}{CH}}- \qquad \text{(I)}$$

La présence de maillon (II) se traduit d'ailleurs par l'apparition vers 1665 cm^{-1} d'une bande d'intensité moyenne dans le spectre infrarouge du mélange de produits lourds obtenus.

Cette réaction du triéthylsilane sur le cinnamaldéhyde peut donc faire intervenir une gamme variée de dérivés de duplication. Comme les duplications entraînent la formation d'hydrogène, on n'est pas surpris d'obtenir dans la première fraction des quantités relativement importantes de dérivé saturé $Ph-(CH_2)_3-OSiEt_3$, le catalyseur Ni/SiH étant très actif pour les hydrogénations (voir p. 81).

III - ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LES ALDEHYDES α-ETHYLENIQUES EN PRESENCE DE PALLADIUM. COMPARAISON AVEC D'AUTRES RESULTATS

Nous avons constaté que le comportement du triéthylsilane avec les aldéhydes α-éthyléniques, en présence de catalyseur Ni/SiH, était différent de celui observé par A.D. PETROV et S.I. SADIKH-SADE (64) (65) qui utilisaient un catalyseur au platine de SPEIER (121). Nous avons alors envisagé le cas d'une catalyse par le palladium, élément intermédiaire entre le nickel et le platine ; nous avons utilisé du palladium sur charbon actif (à 10 % de Pd).

Les résultats concernant ces réactions, ainsi que ceux déjà observés lors de la catalyse par le platine et le nickel Ni/SiH, ont été mentionnés dans le tableau XLI.

Nous pouvons constater que l'utilisation, comme catalyseur, du charbon palladié, conduit en général (sauf cas du cinnamaldéhyde) à des pourcentages relatifs de dérivé d'addition "1-2" très faibles ; on se rapproche, à ce point de vue, de l'évolution observée en présence du catalyseur

TABLEAU XLI

REACTION DE $HSiEt_3$ SUR LES ALDEHYDES α-ETHYLENIQUES, EN PRESENCE DE DIVERS CATALYSEURS

Aldéhyde $\begin{matrix}R'\\R''\end{matrix}\!\!>C=CR-CHO$	Cat[r]	Rdt (%)	Proportions relatives			
			Saturé (%)	Ad[n] "1-2" (%)	Ad[n] "1-4" (%)	trans/cis
Butène-2 al R'=R=H R''=Me	Ni/SiH	88	1	20	79	79/21
	Pd/C	92	-	4	96	87/13
	Pt +	77	-	-	100	52/48
Propène-2 al R=R'=R''=H	Ni/SiH	79	3	2	95	75/25
	Pd/C	86	-	3	97	92/8
	Pt +	60	-	-	100	54/46
Isobuténal R=Me R'=R''=H	Ni/SiH	85	2	3	95	-
	Pd/C	89	-	2	98	-
	Pt +	66	-	-	100	-
Hexène-2 al R=R'=H R''=Pr	Ni/SiH	91	2	15	83	78/22
	Pd/C	89	-	6	94	84/16
	Pt +	73	-	-	100	53/47
Ethyl-2 hexène-2al R=Et R'=H R''=Pr	Ni/SiH	89	2	14	84	-
	Pd/C ✱	94	-	9	85	-
	Pt +	67	-	-	100	-
Cinnamaldéhyde ✱✱ R=R'=H R''=Ph	Ni/SiH	27	51	2	47	60/40
	Pd/C	49	18	37	45	80/20
	Pt +	72	-	8	92	51/49

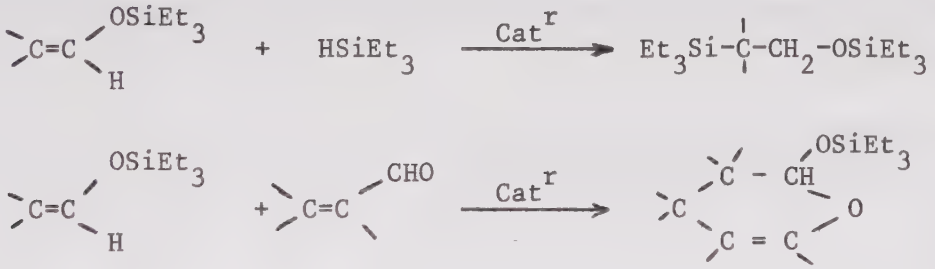
✱ Formation de 6 % de diénoxytriéthylsilane ; $Et-CH=CH-\underset{Et}{C}=CHOSiEt_3$

✱✱ Cinnamaldéhyde : dans le cas des réactions catalysées par Ni/SiH ou Pd/C, il se forme, parallèlement, des dérivés de duplication

\+ Toutes les valeurs numériques citées à propos de la catalyse par le platine ont été établies par nous.

de SPEIER (réactions réalisées par PETROV et SADIKH-SADE) ; mais alors que, dans ces dernières réactions, que nous avons refaites, nous avons trouvé des quantités relatives des formes géométriques "cis" et "trans" du dérivé d'addition "1-4" (le seul obtenu) à peu près égales, nous avons noté, dans le cas d'une catalyse par le charbon palladié, un pourcentage de forme "trans" nettement supérieur à celui de la forme "cis" pour ce même dérivé d'addition "1-4".

Si les dérivés d'addition "1-2" et "1-4", ainsi que le dérivé silicié saturé correspondant, sont les seuls composés obtenus lors des réactions catalysées par Pd/C et Ni/SiH, il faut signaler que la formation de ceux-ci est accompagnée de celle de dérivés plus lourds ; dans le cas des réactions effectuées en présence de catalyseur de SPEIER, PETROV et SADIKH-SADE ont analysé ces derniers, et ont mis en évidence que le dérivé d'addition "1-4" formé pouvait réagir à nouveau soit sur une molécule de silane, soit sur une molécule d'aldéhyde α-éthylénique (65), pour conduire aux dérivés suivants :



Ces deux réactions abaissent les rendements en dérivés d'addition, qui sont compris entre 55 et 75 %, suivant les aldéhydes éthyléniques envisagés.

Nous devons aussi signaler que lors des réactions de $HSiEt_3$ sur le cinnamaldéhyde, catalysées soit par Ni/SiH soit par Pd/C, il se forme, parallèlement aux composés d'addition, des dérivés de duplication avec les rendements suivants :

⁂ catalyseur Ni/SiH : -dérivés d'addition : 27 %
-dérivés de duplication : 59 %
⁂ catalyseur Pd/C : -dérivés d'addition : 49 %
-dérivés de duplication : 37 %

IV - ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LE CROTONALDEHYDE, EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/Et_2S

L'action du triéthylsilane sur le crotonaldéhyde, en présence de Ni/SiH, dans le benzène, conduisait uniquement aux produits d'addition. La réaction réalisée en présence de Ni/Et_2S évolue de façon différente ; nous isolons en effet, par distillation, une fraction correspondant aux dérivés d'addition (Rdt = 57 %), mais aussi une fraction plus lourde (Rdt = 33 %) que nous avons identifiée comme étant un mélange de différents produits de duplication.

Etude de la fraction légère

La composition de la fraction légère (Eb_{28} = 92-98°C) a pu être facilement déterminée par R.M.N. :

$Me-CH=CH-CH_2-OSiEt_3$	Dérivé d'addition "1-2" =	19 %
$Et-CH=CH-OSiEt_3$	Dérivés d'addition "1-4" =	80 %
$Bu-OSiEt_3$	Dérivé saturé	1 %

Le produit d'addition "1-4" est un mélange des formes géométriques "cis" et "trans" dans les proportions respectives de 27 et 73 %.

Etude de la fraction lourde

La fraction lourde ($Eb_{0,6}$ = 135-145°C) se révèle être un mélange assez complexe de différents produits. Par chromatographie en phase gazeuse, sur colonnes carbowax 20M (support chromosorb) qui permettent bien la séparation de ce genre de produits, nous dénombrons, en opérant dans les conditions les plus favorables, au moins huit pics dont quatre sont relativement plus importants que les autres. Nous n'avons cependant pas réussi à séparer les dérivés correspondants par chromatographie préparative.

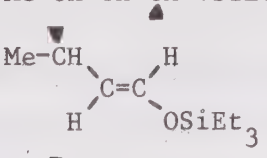
Sur le spectre infrarouge de cette fraction, nous pouvons noter l'absence de bande carbonyle ; mais, nous observons une forte bande vers 1660 cm^{-1} correspondant à une vibration de valence $\nu(C=C)$.

Par analogie avec les résultats trouvés précédemment, dans le cas du cinnamaldéhyde (Cat^{r} Ni/SiH), nous avons pensé qu'il pouvait s'agir d'un mélange de différents produits de duplication. La masse moléculaire moyenne, mesurée par cryométrie, ainsi que le dosage de silicium, sont en faveur d'une telle hypothèse.

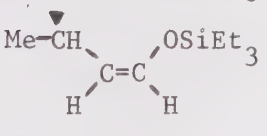
Pour ces produits de duplication plusieurs structures sont donc possibles : A-A , A-Bc , A-Bt , Bt-Bt , Bc-Bt , Bc-Bc , avec :

A = $Me-CH=CH-\underset{\blacktriangle}{CH}-OSiEt_3$

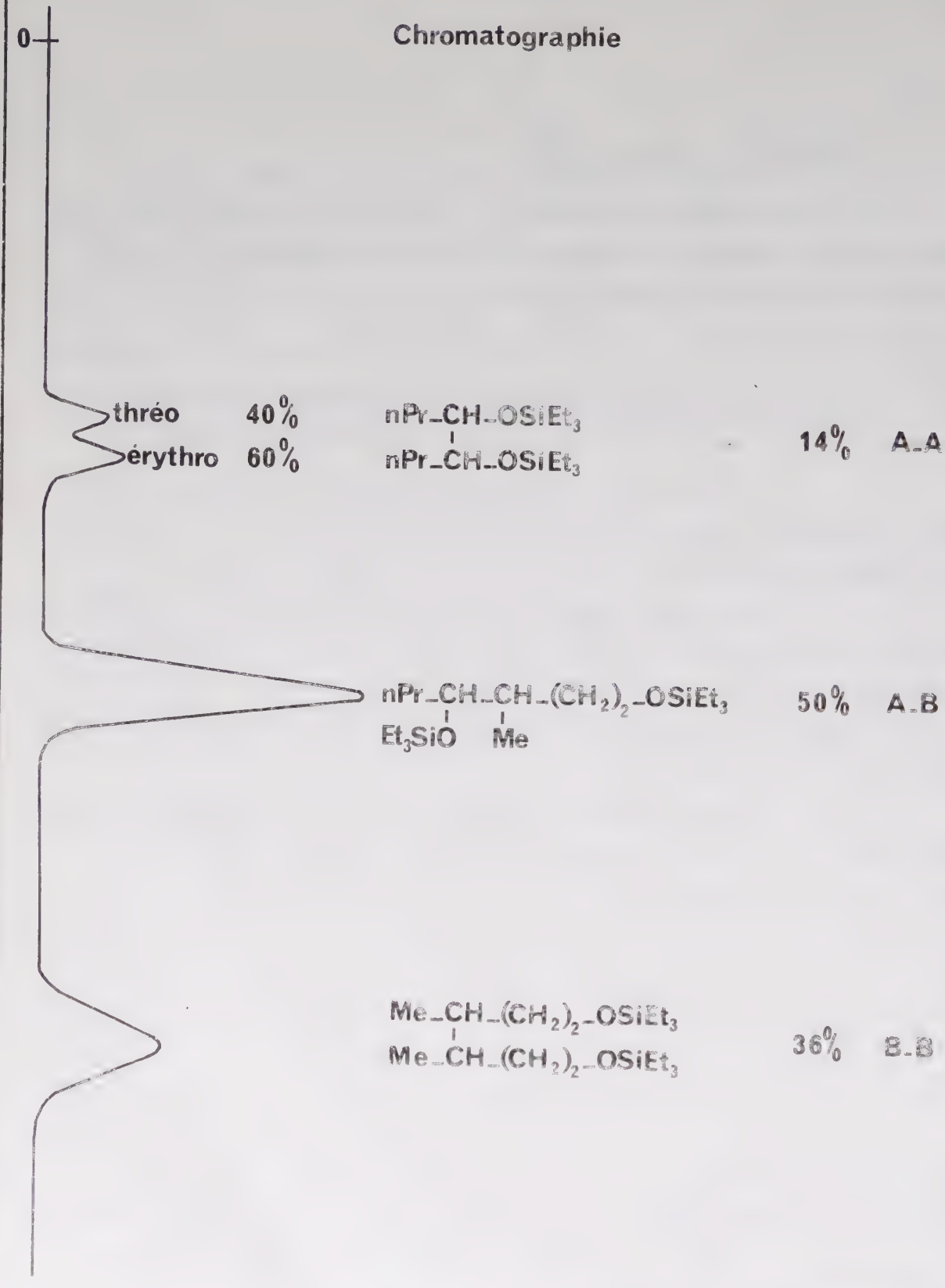
Bt =



Bc =



Le problème est encore compliqué par le fait que, pour chacun de ces composés, les deux formes diastéréoisomères thréo et érythro sont



Hydrogénation des produits lourds obtenus par action de Me-CH=CH-CHO sur $HSiEt_3$ - Fig.13 -

possibles ; il existe donc 12 possibilités pour la formulation de ces produits de duplication.

Par spectrométrie R.M.N. , il nous a été possible de mettre en évidence l'existence des différents maillons A, Bc, Bt et même de les doser. Nous avons trouvé que chacun de ces maillons intervenait statistiquement dans le mélange pour :

A = 38 %
Bt = 36,5 % B = 62 %
Bc = 25,5 %

Nous avons également mis en évidence l'existence de traces de maillons totalement saturés du type :

$$Me-\underset{|}{CH}-CH_2-CH_2-OSiEt_3 \quad \text{ou} \quad Pr-\underset{|}{CH}-OSiEt_3$$

Nous avons fait appel à une méthode chimique pour identifier les différents types de dérivés formés et en déterminer les pourcentages dans le mélange.

Le mélange a ainsi été hydrogéné par l'hydrogène moléculaire sur catalyseur Ni/SiH (pression atmosphérique , température : 60°C) et les composés obtenus ont été analysés par C.P.V. sur colonne carbowax-chromosorb. Le chromatogramme est nettement simplifié par rapport à celui du mélange de départ ; nous n'avons plus, en effet que quatre pics. Pour les identifier, nous avons été amenés à synthétiser les bis(triéthylsiloxy)-4, 5 octane, bis(triéthylsiloxy)-1, 4 méthyl-3 heptane et bis(triéthylsiloxy)-1, 6 diméthyl-3, 4 hexane.

Nous avons reporté, sur la figure 13 , les chromatogrammes de ces différents dérivés pris séparément, ainsi que celui du mélange. Nous notons que le composé correspondant à une hydrogénation du dérivé de type A-A constitue 14 % du mélange, celui des dérivés de type A-B 50 % et celui des dérivés de type B-B 36 % ; par comparaison avec des échantillons témoins,

le composé dérivant de A-A se révèle lui-même,en C.P.V.constitué par 40 % de forme "thréo" et 60 % de forme "érythro" (dans les autres cas, aucune séparation, en C.P.V.,de ce type d'isomères n'a été observée).

Nous pouvons donc donner pour la fraction lourde la composition globale suivante :

A-A = 14 % { thréo : 40 % ; érythro : 60 %

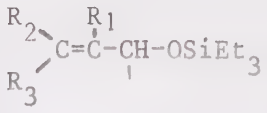
A-B = 50 %

B-B = 36 %

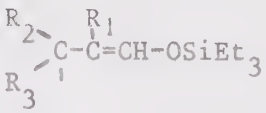
} B se trouvant sous la forme Bc pour 59 % et Bt pour 41 %

V - ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR DIVERS AUTRES ALDEHYDES α-ETHYLENIQUES EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/Et_2S

Dans tous les cas, en dehors des produits d'addition, nous obtenons une forte proportion de produits de duplication. Nous avons mentionné, dans le tableau XLII , les rendements en fraction légère (dérivés d'addition) et en fraction lourde (dérivés de duplication), ainsi que la composition de ces fractions déterminée par R.M.N. Nous n'avons pas cherché à identifier les différents composants de la fraction lourde, comme dans le cas du crotonaldéhyde, mais nous avons simplement déterminé les proportions des maillons (A) et (B) :



(A)



(B)

TABLEAU XLII

ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LES ALDEHYDES α-ETHYLENIQUES,

EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/Et_2S

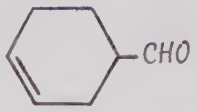
Aldéhyde $\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\!C=CR-CHO$	fraction légère ✻					fraction lourde ✻		
	Rdt (%)	Composition (%)				Rdt (%)	composition (%)	
		saturé	Ad^n 1-2	Ad^n 1-4	Cis/Trans		(A)	(B)
R'=R=H R''=Me	57	1	19	80	27/73	33	38	62
R=R'=H R''=Pr	68	1	20	79	32/68	29	45	55
R=Et ; R'=H R''=Pr	76	traces	22	78	-	22	19	81
R=H ; R'=Me R''=$CH_2CH=CMe_2$	69	traces	42	58	20/80	27	non déterminée ✻✻	
R=R'=H R''=Ph	8	traces	18	82	33/67	72	prépondérante ✻✻	

(A) : $R'R''C=CR-CH-OSiEt_3$ (B) : $R'R''C-CR=CH-OSiEt_3$

✻ Les pourcentages relatifs, pour les fractions légères et lourdes, ont été déterminés par R.M.N.

✻✻ Dans ces cas, l'enchevêtrement des massifs correspondant aux maillons (A) et (B) n'a pas permis de déterminer leurs pourcentages respectifs dans le mélange. Pour le cinnamaldéhyde, cependant, la nature du spectre R.M.N. permet d'affirmer que le mélange des dérivés lourds contient surtout des composés possédant le maillon (A).

VI - ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR DES CYCLOHEXENE-CARBALDEHYDES, EN PRESENCE DE CATALYSEUR AU NICKEL

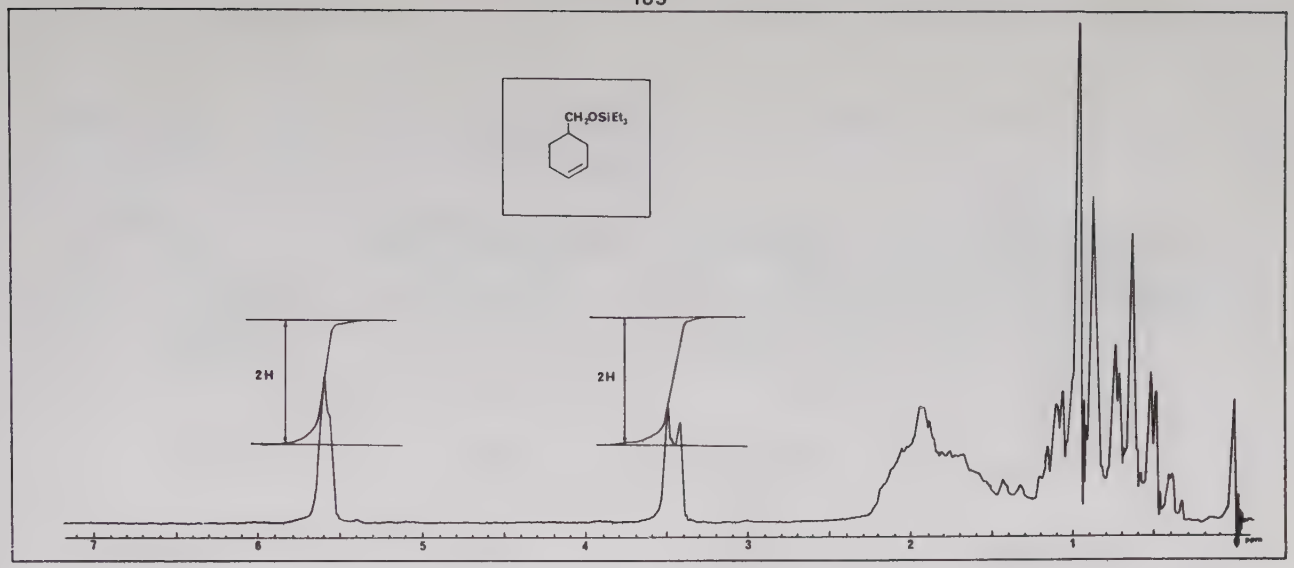
1°/ Cyclohexène-3 yl méthanal: 

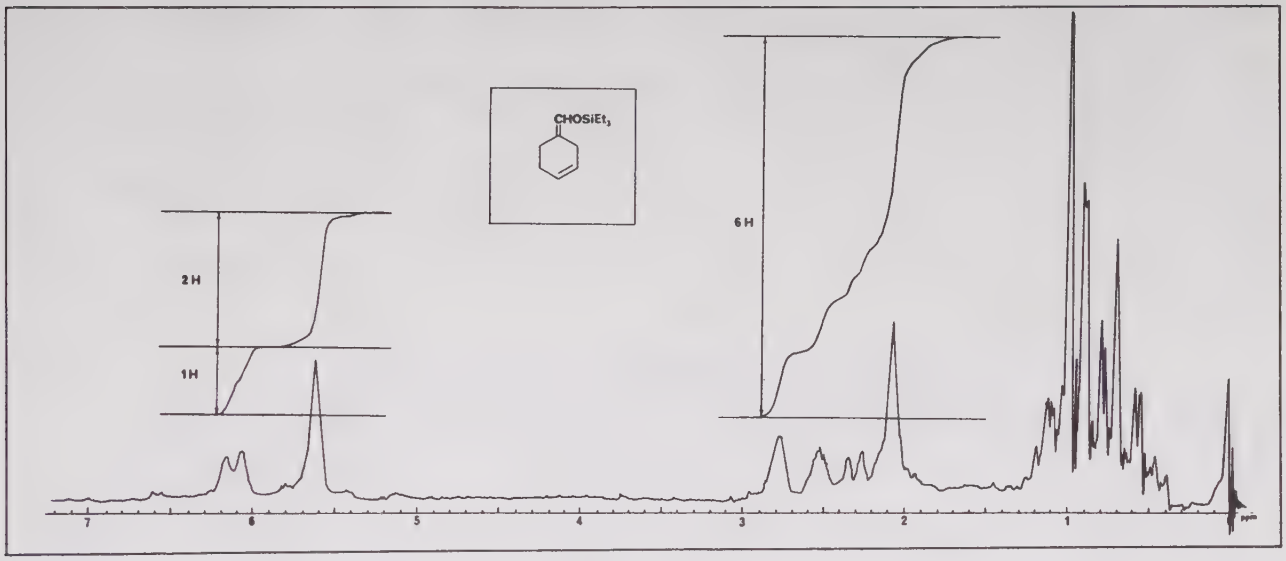
Dans ce cas, les groupements C=O et C=C sont éloignés l'un de l'autre, et l'évolution de la réaction est analogue à celle observée lors de l'action du triéthylsilane sur les aldéhydes aliphatiques. A côté du composé (I) d'addition sur le groupe carbonyle (fig. 14) nous obtenons, en pourcentage nettement plus important, l'énoxysilane correspondant (II). Ces deux dérivés sont accompagnés d'un peu d'hexaéthyldisiloxane, ainsi que d'une très faible quantité d'un produit non identifié de façon certaine, mais qui nous paraît, d'après les données chromatographiques, pouvoir être le dérivé (VIII). La formation de (II) et (VIII) est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène que nous avons recueilli sur cuve à eau.

Les deux produits (I) et (II), non séparables par distillation, ont pu être isolés par chromatographie préparative et identifiés de façon certaine.

La réaction, effectuée dans un solvant tel que le benzène, toujours en présence de catalyseur Ni/Et_2S, a donné des résultats légèrement différents quant aux pourcentages respectifs des dérivés formés.

Les rendements, ainsi que les pourcentages relatifs, déterminés par CPV, des produits obtenus lors de ces réactions, sont mentionnés dans le tableau XLIII.


CH2OSiEt3
2H
2H
7
6
5
4
3
2
1
ppm


CHOSiEt3
2H
1H
6H
7
6
5
4
3
2
1
ppm

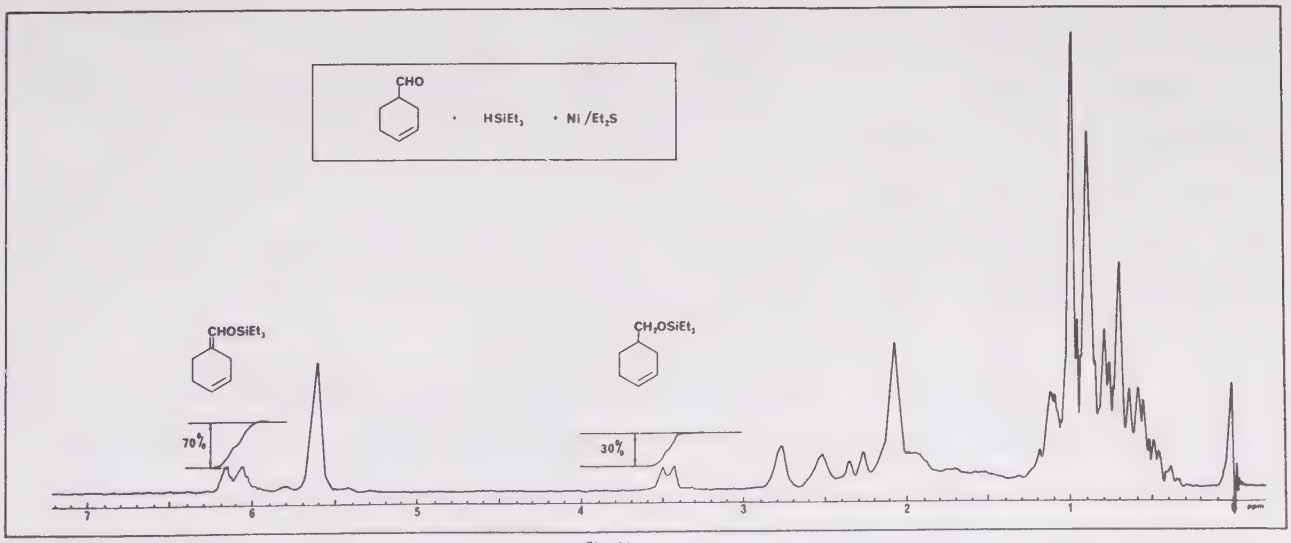
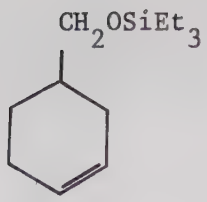
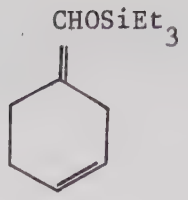

CHO
+ HSiEt3 + Ni /Et2S
CHOSiEt3
70%
CH2OSiEt3
30%
7
6
5
4
3
2
1
ppm

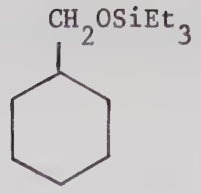
Fig. 14



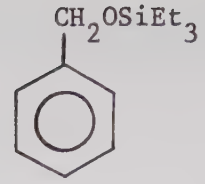
(I)



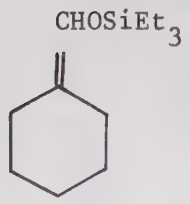
(II)



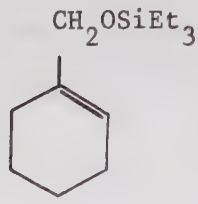
(III)



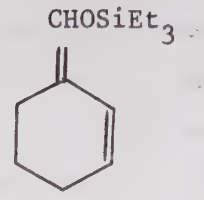
(IV)



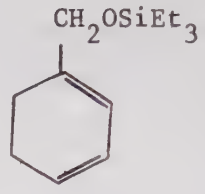
(V)



(VI)



(VII)



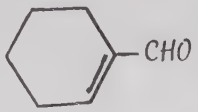
(VIII)

La même réaction, effectuée dans le benzène au reflux, en présence de Ni/SiH, conduit à des résultats nettement différents, nous ne notons plus la présence de (II), à côté du dérivé (I), dans le mélange des dérivés obtenus ; par contre, nous observons la formation de toute une série de composés : (III), (IV), (V) et (VI). L'obtention de (IV) nous paraît s'expliquer par la formation intermédiaire de (II), suivie d'isomérisation en (VIII) et d'aromatisation. Quant à (V) et (VI), ils semblent pouvoir provenir d'une hydrogénation partielle respectivement de (II) et (VIII) en présence du catalyseur Ni/SiH, particulièrement actif pour les hydrogénations, comme nous l'avons vu plus haut (voir p. 81) ;(nous avons vérifié par ailleurs que V ne s'isomérisait pas en VI) (III) pourrait résulter d'une hydrogénation de (I), (V) et (VI).

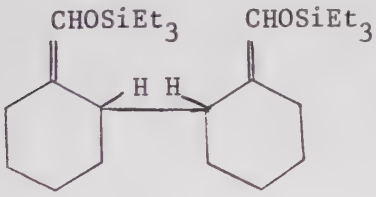
En faveur de ces interprétations, nous remarquons que le chauffage, dans les conditions analogues aux précédentes (en présence de benzène et de catalyseur Ni/SiH), du dérivé (I) ne conduit pas au dérivé aromatique

(IV), alors qu'un traitement similaire de (II) donne à la fois (IV) et les dérivés (I), (III), (V) et (VI).

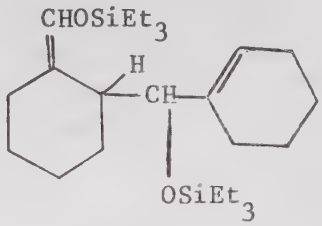
Tous ces composés de (I) à (VI) ont été identifiés par I.R., R.M.N.,ainsi que par C.P.V., par comparaison à des échantillons préparés par d'autres voies. Les résultats relatifs à ces réactions sont reportés sur le tableau XLIII.

2°) *Cyclohexène-1 yl méthanal* 

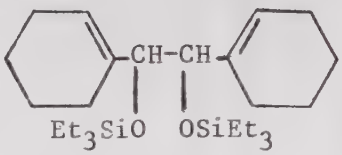
En présence de ce catalyseur, la réaction conduit à la formation (Rdt = 61 %) des produits (V), (VI) et (VII) ainsi qu'à une fraction plus lourde (Rdt = 34 %) constituée par un mélange des produits de duplication suivants :



(IX)



(X)

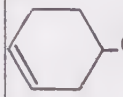
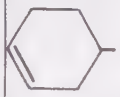
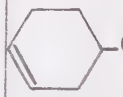


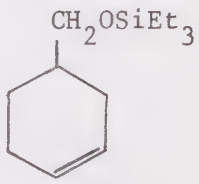
(XI)

Les composés (V) et (VI) correspondent respectivement aux additions de type "1-4" et "1-2" déjà observées avec d'autres aldéhydes α éthyléniques vus précédemment ; l'obtention du composé (VII) est due à un départ du proton γ du groupement carbonyle, lors de l'attaque par $HSiEt_3$.

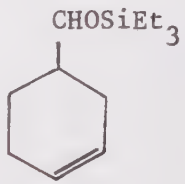
TABLEAU XLIII

RESULTATS RELATIFS A L'ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LE CYCLOHEXENE-3 YL METHANAL
(CATALYSEUR AU NICKEL)

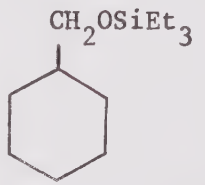
Réaction	Cat^{r}	Solvant	Rdt (%)	Dérivés formés (%)							
				Et_6Si_2O	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VIII)
 CHO+$HSiEt_3$	Ni/Et_2S	néant	94	4	28	65,5	-	-	-	-	2,5
 CHO+$HSiEt_3$	Ni/Et_2S	benzène	96	1,5	49	47,5	1,5	-	-	-	0,5
 CHO+$HSiEt_3$	Ni/SiH	benzène	94	9	26,5	-	35	12,5	11,5	5,5	-
Chauffage de (II) en présence de Cat^{r} Ni/SiH	Ni/SiH	benzène	98	5	6	-	9,5	51,5	18	10	-



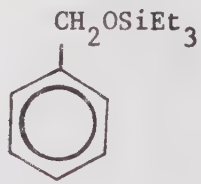
(I)



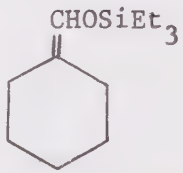
(II)



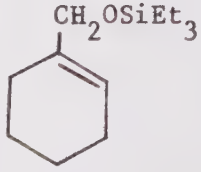
(III)



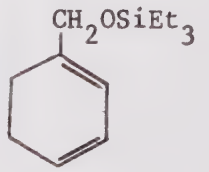
(IV)



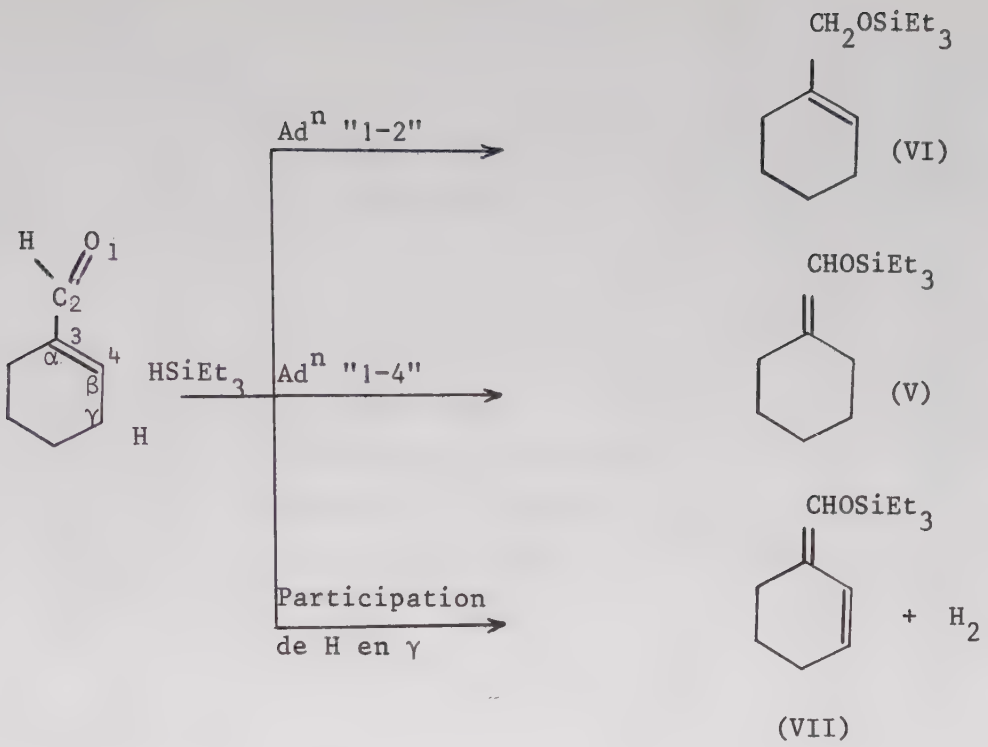
(V)



(VI)



(VIII)



L'étude par C.P.V et R.M.N.de la fraction lourde a permis de préciser les pourcentages des composés (IX), (X) et (XI).

Lorsque nous avons opéré en présence de catalyseur Ni/SiH, nous n'observons pas de dérivé (VII) ; par contre, il se forme les composés (III) et (IV) à côté de (V) et (VI).

L'existence de produits de duplication mentionnés lors de la catalyse par Ni/Et_2S, n'a pas, dans ce cas, été mise en évidence.

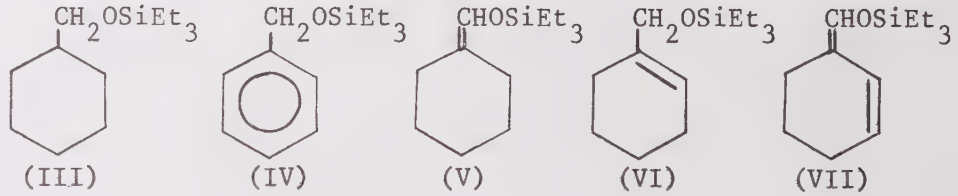
Les pourcentages relatifs, concernant les produits obtenus lors de ces différentes réactions du triéthylsilane sur le cyclohexène-1 yl méthanal, sont indiqués dans le tableau XLIV.

TABLEAU XLIV

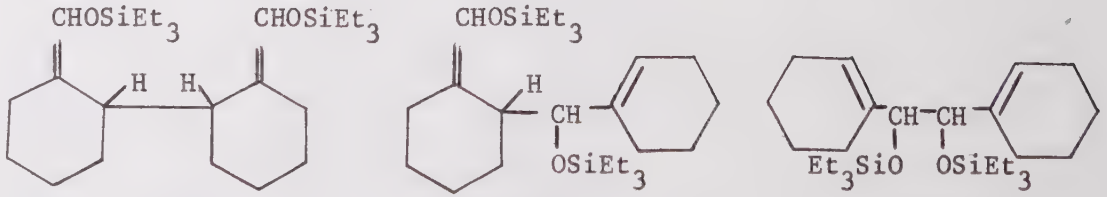
ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LE CYCLOHEXENE-1 YL METHANAL, EN PRESENCE DE DIVERS CATALYSEURS

Cat^{r}	Solvant	Rendement (%)	Composition (%)								
			Et_6Si_2O	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(IX)	(X)	(XI)
Ni/SiH	Benzène	89	5,5	36	14,5	39	5	-	-	-	-
Ni/Et_2S	néant	61(f.légère) 34(f.lourde)	1,5*	-	-	66*	28,5*	4*	59,5^{+}	27^{+}	13,5^{+}
Pd/C	néant	92	1,5	3	-	75,5	11,5	8,5	-	-	-

Pourcentages relatifs dans la fraction légère (*) et dans la fraction lourde (+)



(III) (IV) (V) (VI) (VII)



(IX) (X) (XI

La réaction réalisée, en présence de charbon palladié à 10 %, a conduit à des résultats différents de ceux observés en présence des catalyseurs Ni/SiH et Ni/Et_2S.

Nous ne constatons pas de formation de dérivés de duplication, contrairement au cas de Ni/Et_2S, ni de $PhCH_2OSiEt_3$ contrairement au cas de Ni/SiH. Les seuls produits formés sont les dérivés d'addition "1-2" et "1-4", (V) et (VI), ainsi que le composé (VII) correspondant au départ du proton en γ du $C=O$, on trouve aussi des traces d'hexaéthyldisiloxane, ainsi qu'une faible quantité de dérivé (III), provenant d'une hydrogénation de (V) ou (VI) sur le catalyseur (voir tableau XLIV).

VII - DISCUSSION :

Le comportement du triéthylsilane vis à vis des aldéhydes éthyléniques est différent suivant le catalyseur utilisé. En présence de catalyseurs au nickel, lorsque la double liaison éthylénique et le groupe carbonyle sont éloignés, le triéthylsilane réagit uniquement sur le groupe C=O, selon des évolutions déjà observées lors des réactions de $HSiEt_3$ avec les aldéhydes aliphatiques quand on opère dans des conditions analogues : formation simultanée d'alcoxy- et d'énoxysilanes en quantités relatives plus ou moins importantes, selon le catalyseur employé.

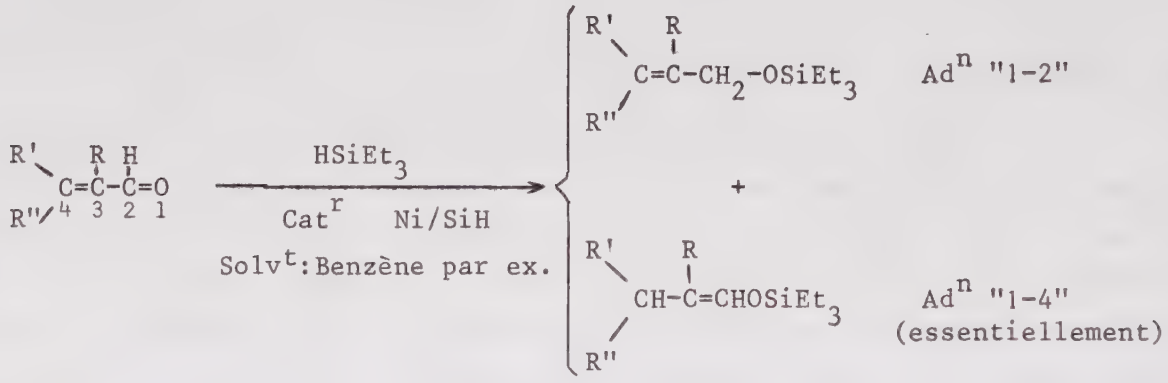
$$R\text{-}CH_2\text{-}CHO \xrightarrow[Cat^r\ \ Ni]{HSiEt_3} \begin{cases} R\text{-}CH_2\text{-}CH_2OSiEt_3 \\ + \\ R\text{-}CH{=}CH\text{-}OSiEt_3 + H_2 \end{cases}$$

avec R = groupement éthylénique à double liaison éloignée du C=O

Nous devons, cependant, signaler que lorsque l'aldéhyde $R-CH_2-CHO$ possède la double liaison C=C en bout de chaîne (undécène-10 al), nous observons, parallèlement aux réactions décrites ci-dessus, une migration classique, de la double liaison éthylénique, qui tend à se stabiliser en passant d'un état moins substitué à un état plus substitué.

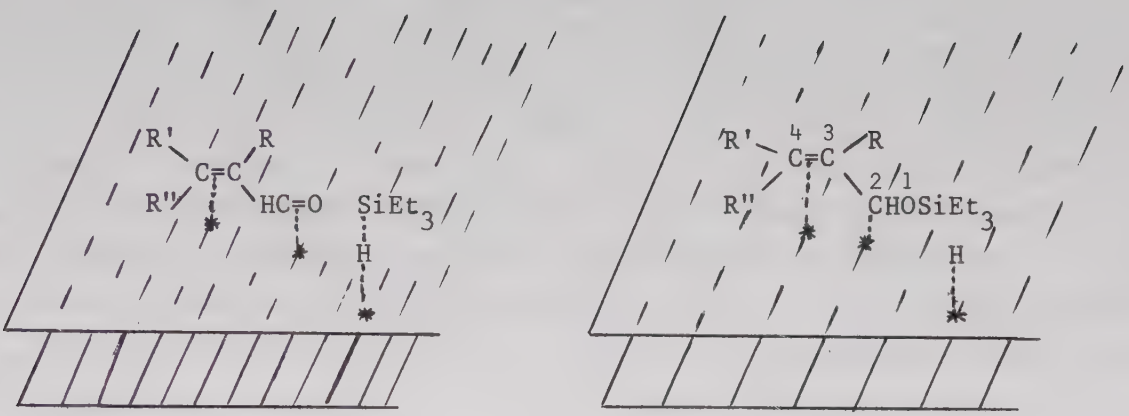
Dans le cas des aldéhydes α-éthyléniques, la réaction est différente ; on observe plusieurs évolutions, avec participation ou non de la double liaison éthylénique.

Ainsi lorsqu'on utilise, dans un solvant aromatique tel que le benzène ou le toluène, un catalyseur Ni/SiH, catalyseur qui possède donc des atomes d'hydrogène adsorbés sur sa surface, on obtient uniquement des produits d'addition, cette addition pouvant se faire aux bornes "1" et "2" ou "1" et "4" du système conjugué.



Ces dérivés peuvent être accompagnés par un faible pourcentage du dérivé saturé correspondant, dû à une hydrogénation des précédents par l'hydrogène présent à la surface du catalyseur.

Ici, comme lors des réactions de $HSiEt_3$ avec les aldéhydes aliphatiques ou aromatiques, il nous semble que l'on puisse faire appel, d'abord, à une attaque du composé carbonylé adsorbé sur le catalyseur, par une molécule de triéthylsilane,(situation A) ; il y aurait ainsi formation intermédiaire d'un radical lié au catalyseur (situation B).

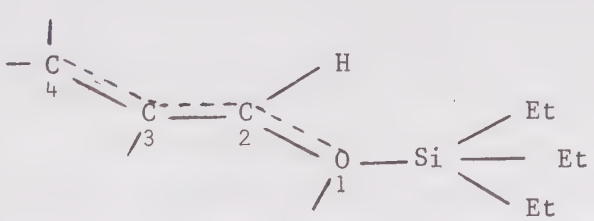


(A) (B)

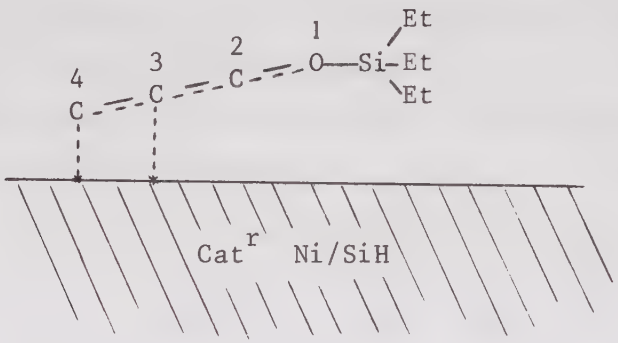
En ce qui concerne l'orientation essentiellement "1-4" de l'addition finale, il est peut-être possible d'envisager l'interprétation suivante :

Le radical allylique formé pourrait réagir, compte tenu de la conjugaison existant avec la double liaison éthylénique, soit par l'atome de carbone "2" soit surtout, comme nous allons le voir, par l'atome de carbone "4".

L'entité intermédiairement formée à la surface du catalyseur devrait, en effet,revêtir la forme d'un radical π-allylique dans lequel, de surcroît, la conjugaison irait jusqu'à l'atome d'oxygène, compte tenu de l'interaction pouvant exister entre le radical et les doublets libres de cet hétéroatome.



L'atome d'oxygène prendrait un certain caractère "sp^2" et la liaison O-Si, de ce fait, tendrait à se rapprocher du plan de la molécule (et même, à la limite, à y être contenue). Le groupement Et_3SiO-, qui est assez volumineux, tendrait alors à gêner fortement l'approche du catalyseur par la partie de la molécule sur laquelle est situé ce groupement Et_3SiO-; ceci devrait allonger et affaiblir, également, la liaison partielle carbone "2"-catalyseur au profit de la liaison partielle carbone "4"-catalyseur. Il pourrait donc y avoir à la fois un facteur électronique et un facteur stérique favorable à la poursuite de la réaction sur C_4.



Toutefois si le carbone "4" est encombré par des substituants la réaction pourra se porter de façon plus importante sur le sommet "2" (ex:cas du citral p. 169.

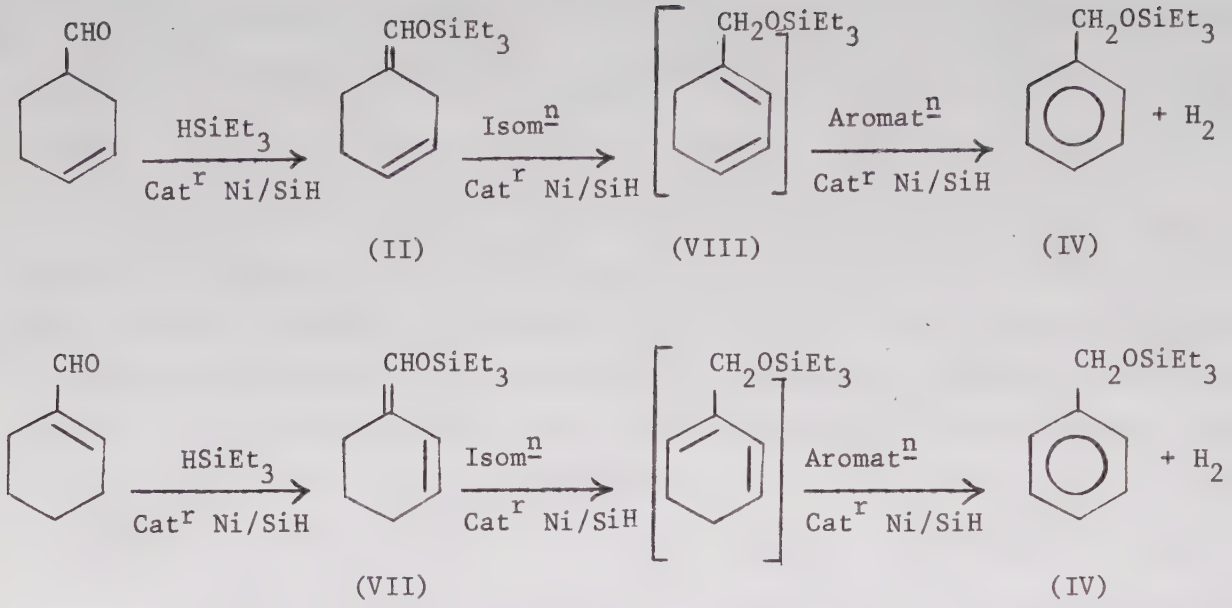
Remarquons que l'obtention simultanée des composés d'addition "1-2" et "1-4" aurait pu aussi paraître explicable par la formation, tout d'abord, uniquement, de dérivé d'addition "1-2" (réaction analogue à celle observée dans le cas des aldéhydes aliphatiques), suivie d'une isomérisation de l'allyloxysilane obtenu en énoxysilane. Or, dans les conditions où nous opérons, cette transposition ne s'effectue pas ou alors très lentement: au reflux du benzène, en présence de catalyseur Ni/SiH, nous avons constaté que le pourcentage de dérivé allyloxysilicié isomérisé n'atteignait pas 5 % ; et dans le cas du catalyseur Ni/Et_2S, sans solvant, nous n'avons pas observé d'isomérisation, même après 24 heures de chauffage dans un bain d'huile à la température de 130°C. Nous retiendrons donc la première hypothèse.

Dans le cas particulier du cinnamaldéhyde, vinylogue du benzaldéhyde, nous retrouvons, dans ces conditions opératoires (Cat^r. Ni/SiH, reflux du benzène), à la fois les réactions des aldéhydes aromatiques (addition et duplication) et celles des aldéhydes α-éthyléniques (addition "1-2" et "1-4").

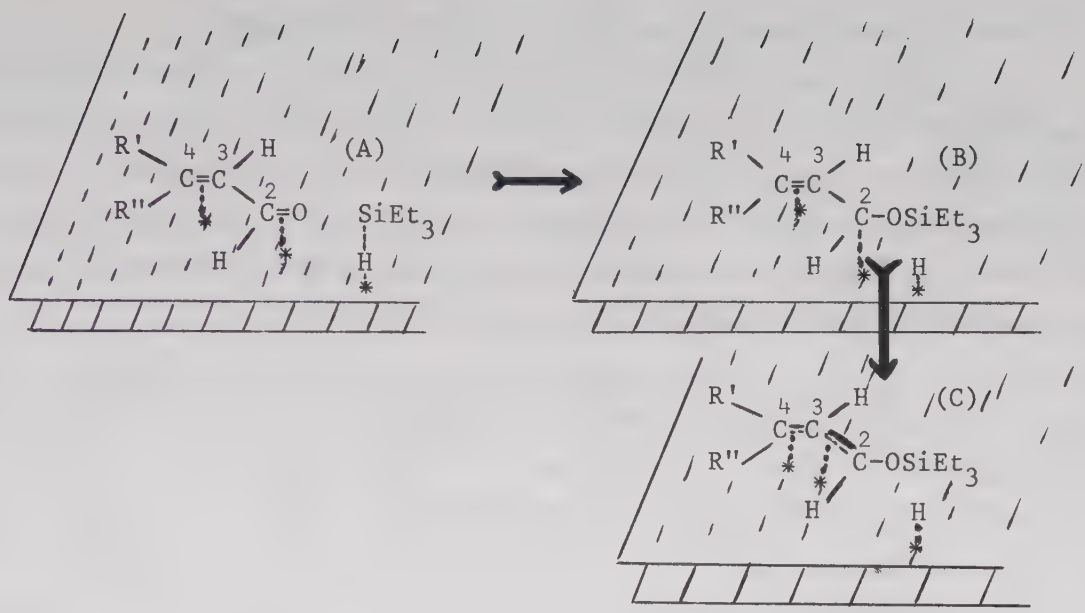
Le radical intermédiairement formé lors de l'attaque de l'atome d'oxygène du groupe carbonyle par l'atome de silicium d'une molécule de triéthylsilane, est dans ce cas stabilisé par conjugaison non seulement avec la double liaison éthylénique contigüe, mais aussi avec le cycle aromatique, ce qui doit lui conférer ainsi une durée de vie suffisante pour lui permettre de se dupliquer de la façon déjà mentionnée lors des réactions de $HSiEt_3$ sur les aldéhydes aromatiques (p.145). Cette réaction s'effectue avec libération d'une molécule de dérivé dupliqué obtenu ; l'hydrogène formé peut, alors, à la surface du catalyseur réduire une partie des doubles liaisons éthyléniques présentes. Nous observons effectivement dans le cas particulier de cette réaction sur le cinnamaldéhyde, une forte proportion de produits de duplication (Rdt = 59 %), mais aussi un pourcentage élevé de dérivés de réduction des doubles liaisons C=C, tant dans le mélange des composés siliciés légers (correspondant aux additions) que dans celui des composés lourds (correspondant aux duplications).

Les réactions de $HSiEt_3$ sur les cyclohexène -1 (ou -3) yl méthanals, réalisées en présence de catalyseur Ni/SiH, ont aussi donné des résultats particuliers ; on a, en effet, dans ce cas, obtenu un fort pourcentage de dérivé à noyau benzénique : celui-ci paraît bien avoir été formé par aromatisation de certains des dérivés intermédiairement formés,constitués sans doute d'énoxysilanes présentant une seconde double liaison éthylénique dans le cycle (voir p. 184).

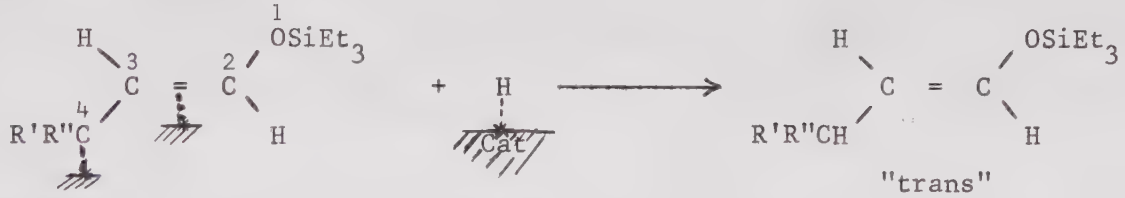
Si nous revenons au cas plus général des additions sur les autres aldéhydes α-éthyléniques, nous avons pu constater que les énoxysilanes formés par addition "1-4", de la forme Σ-CH=CHOSiEt$_3$ se trouvent essentiellement dans la configuration "trans".



Pour interpréter la prédominance de ce dérivé "trans", on peut envisager que les aldéhydes α-éthyléniques de formule R'R"C=CH-CHO, qui n'existent, semble-t-il, que sous la forme "s-trans", la plus stable (122) doivent tendre à garder cette conformation au moment de l'adsorption sur le catalyseur ; après attaque de l'atome d'oxygène de cet aldéhyde par un groupe triéthylsilyle, on passerait alors par un état intermédiaire dans lequel le groupement C-O-$SiEt_3$ et le reste carboné de la molécule sont de part et d'autre d'un plan de référence perpendiculaire à la surface du catalyseur et contenant la double liaison éthylénique qui tend à se former entre les atomes de carbone "2" et "3" (situation C).



Par fixation d'un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone "4", on obtient alors à partir de l'état "C" le composé énoxysilicié de forme "trans".

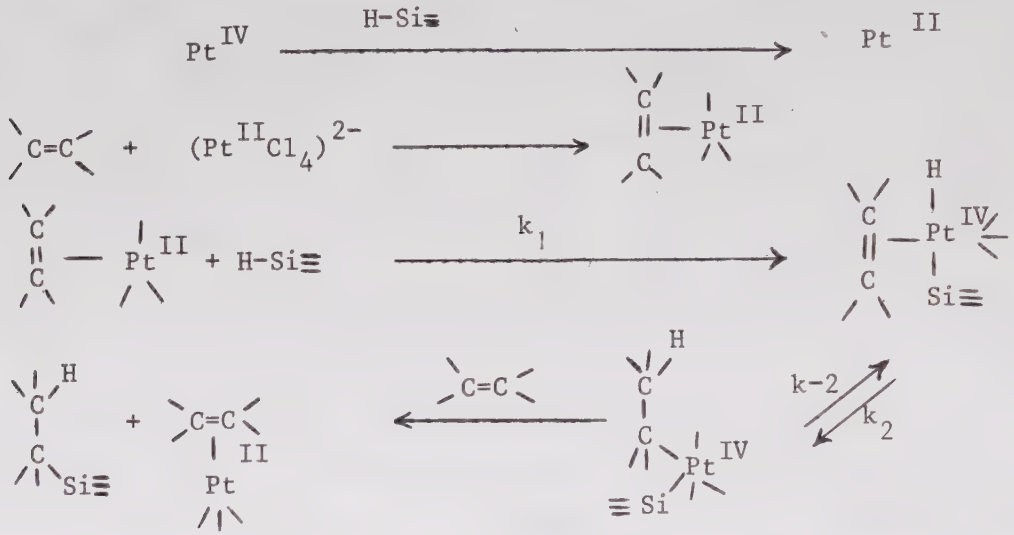


Le faible pourcentage de dérivé "cis" obtenu parallèlement, pourrait provenir d'une fixation d'un H après migration au voisinage de la surface du catalyseur, du radical intermédiaire ; durant cette migration, le radical intermédiaire pourrait, en effet, prendre la configuration privilégiée "trans".

On doit signaler que cette formation préférentielle de l'isomère géométrique de forme "trans" pour l'énoxysilane, a aussi été observée lors de l'utilisation d'un catalyseur comme le charbon palladié, alors que l'emploi d'un catalyseur au platine, comme le catalyseur de SPEIER (obtenu par réduction de H_2PtCl_6 par $HSiEt_3$), conduit à des pourcentages sensiblement voisins d'isomères "cis" et "trans" pour le dérivé d'addition "1-4" qui est, d'ailleurs, dans ce cas, le seul dérivé formé, le dérivé d'addition "1-2"

n'ayant pas été décelé (hormis pour le cinnamaldéhyde).

En ce qui concerne l'addition de $HSiEt_3$ sur les doubles liaisons éthyléniques, par catalyse au platine, à partir de H_2PtCl_6 , $6H_2O$ certains auteurs (123) avaient envisagé des additions polaires de $\Sigma_3Si^{\delta+}H^{\delta-}$, mais plus récemment d'autres auteurs (143)(144) annoncent que la réduction de H_2PtCl_6 par $HSiEt_3$ ferait passer le platine au degré d'oxydation II, ce qui permettrait à cet atome de venir se coordiner avec la double liaison éthylénique :

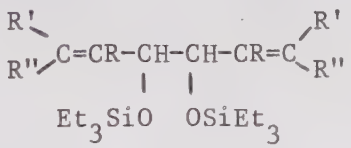


Dans le cas de l'addition de $HSiCl_3$ sur des diènes conjugués, L.D. NASIAK et H.W. POST ont envisagé un mécanisme du type précédent, par catalyse homogène, pour interpréter la formation des dérivés d'addition "1-2" et "1-4" observés (145).

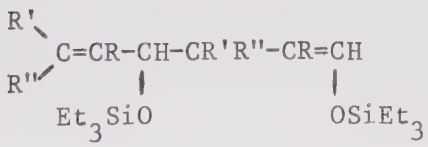
Avec les aldéhydes α éthyléniques, en présence de catalyseur de SPEIER (cas des réactions de A.D. PETROV et S.I. SADIKH-ZADE), il est possible qu'intervienne également une catalyse homogène.

Par contre, notre cas paraît assez différent : tout d'abord notre catalyseur ne permet pas l'addition de $HSiR_3$ sur des doubles liaisons éthyléniques, d'autre part, des essais semblent avoir montré que les particules les plus fines et la solution colloïdale du catalyseur Ni/SiH sont peu aptes à assurer l'hydrogénation des liaisons éthyléniques ou les réactions de $HSiR_3$ sur les aldéhydes. Avec nos catalyseurs au nickel, il s'agirait donc bien d'une catalyse hétérogène.

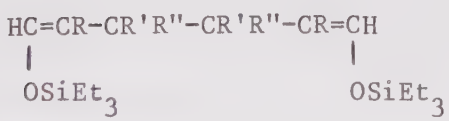
L'emploi d'un catalyseur Ni/Et_2S pour la réaction de $HSiEt_3$ sur les aldéhydes α éthyléniques, conduit aussi à un résultat différent de celui obtenu lors d'une catalyse par Ni/SiH : nous observons alors la formation d'une forte quantité de dérivés de duplication. Dans ce cas, en effet, il y a peu d'atomes d'hydrogène à la surface du catalyseur, et la capture de l'un de ceux-ci par le radical intermédiairement formé schématisé par (B) , se fait moins facilement, ce qui permettrait à ce radical (d'ailleurs stabilisé par conjugaison) de subsister soit jusqu'à la rencontre d'un autre radical identique, soit jusqu'à la capture, beaucoup plus rare qu'en présence du catalyseur Ni/SiH, d'un atome d'hydrogène ; dans le premier cas il y aurait alors un phénomène de duplication analogue à celui déjà observé lors des réactions de $HSiEt_3$ sur les aldéhydes aromatiques, réalisées dans des conditions analogues. On peut constater qu'il peut se former différents composés disiloxylés, suivant que les entités intermédiaires formées à la surface du catalyseur, s'unissent par le carbone "2" ou par le carbone "4" ; on voit, ainsi, que l'on peut obtenir les trois types de dérivés suivants :



(jonction "2-2")



(jonction "2-4")



(jonction "4-4")

sans tenir compte des isomères géométriques et des diastéréoisomères qui portent alors le nombre d'isomères possibles à 18 au maximum.

Dans le cas de la capture d'un atome d'hydrogène par le radical intermédiairement formé au niveau du catalyseur, nous avons d'autre part pu constater qu'ici encore la fixation se faisait préférentiellement sur le sommet "4", conduisant à un énoxysilane se trouvant essentiellement sous la forme "trans" (rapports cis/trans sensiblement identiques à ceux observés lors de la catalyse par Ni/SiH).

PARTIE EXPERIMENTALE

La plupart des aldéhydes éthyléniques utilisés nous ont été livrés par le commerce ; c'est le cas de l'undécène-10 al, du propénal, de l'isobuténal, du buténal, de l'hexène-2 al, du citral et du phényl-3 propénal.

L'undécène-9 al a été préparé par oxydation chromique de l'alcool correspondant, lui-même synthétisé selon la méthode employée par CHUIT (85).

L'éthyl-2 hexène-2 al a été obtenu par crotonisation du butanal, en présence de soude (86).

I - ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR DES ALDEHYDES POSSEDANT UNE DOUBLE LIAISON ETHYLENIQUE ISOLEE DANS LA CHAINE

Les modes opératoires sont identiques à ceux déjà décrits lors de l'action du triéthylsilane sur les aldéhydes aliphatiques en présence de catalyseurs au nickel (voir p. 63 et p. 101). La réaction, entre quantités équimoléculaires de triéthylsilane et d'aldéhyde éthylénique, conduit, dans les différents cas, à la formation de dérivés que nous n'avons pu séparer par distillation. Par rectification, nous obtenons une fraction passant dans un faible intervalle de température ; cette fraction est analysée par C.P.V (colonnes carbowax 20M à 20 % sur chromosorb) et par R.M.N. Pour chaque aldéhyde envisagé, nous donnons, ci-après, dans le tableau XLV , la quantité de mélange obtenu, ses caractéristiques physiques, ainsi que sa composition déterminée par R.M.N. Les positions,en R.M.N.de signaux caractéristiques des différents dérivés formés ont été mentionnées dans le tableau XLVI

TABLEAU XLV

ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR L'UNDECENE-9 AL ET L'UNDECENE-10 AL

Aldéhyde	Cat^{r}	Rdt (%)	Eb °C/mm Hg	n_D^{20}	Composition(%)	
					(I)	(II)
Undécène-9 al	Ni/SiH	91	128-131/0,7	1,4479	92	8
	Ni/Et_2S	88	138-141/2,5	1,4492	52	48
Undécène-10 al	Ni/SiH	92	130-133/1	1,4474	100 +	-
	Ni/Et_2S	86	130-135/1	1,4482	70 ✱	30 ✱

(I) : $Me-CH=CH-(CH_2)_7-CH_2OSiEt_3$ (II) : $Me-CH=CH-(CH_2)_6-CH=CH-OSiEt_3$

+ Le composé (I) a été identifié, par ailleurs, au dérivé obtenu selon (21), en faisant réagir $ClSiEt_3$ sur l'undécène-9 al en présence de Et_3N.

✱ Les composés (I) et (II) sont souillés par 7 % environ (R.M.N.) des dérivés correspondants possédant la double liaison en position 10 au lieu de 9.

TABLEAU XLVI

CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES DERIVES (I) ET (II)

Dérivé	R.M.N. : Déplacements chimiques (ppm)			I.R. (νcm^{-1})	
	$\delta(\underline{CH}_2OSi)$	$(C=\underline{CH}-OSi)$	$(C-\underline{CH}=\underline{CH}-C)$	C=C-OSi	C-O
(I)	3,57(t)J=6cps)	-	5,35(m)	-	1099
(II) Cis	-	6,12(d,J=6cps)	5,35(m)	1656	1164
(II) Trans		6,17(d,J=12cps)			

d = doublet ; t = triplet ; m = multiplet

Nous avons vérifié que l'isomérisation :

$$CH_2=CH-(CH_2)_9-OSiEt_3 \xrightarrow{Cat^r} Me-CH=CH-(CH_2)_8-OSiEt_3$$

(III) (I)

pouvait s'effectuer au cours de la réaction du silane sur l'undécène-10 al, réalisée en présence de catalyseur Ni/SiH. Nous avons ainsi porté 0,1 mole du dérivé (III), en solution dans 50 cm^3 de benzène, au reflux de ce dernier durant 4 heures, en présence du catalyseur Ni/SiH ; après élimination du solvant, nous n'avons recueilli pas distillation, que le dérivé (I) :

$Eb_{1,5}$=134-135°C $\qquad$ n_D^{20}=1,4473

II - ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LE CROTONALDEHYDE, EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/SiH, DANS LE BENZENE

Au catalyseur Ni/SiH nous ajoutons 0,1 mole de triéthylsilane (11,6 g) et 50 cm^3 de benzène anhydre. L'ensemble est porté au reflux du benzène, et nous versons alors, goutte à goutte dans ce mélange, une solution constituée par 0,1 mole de buténal (7g) dans 25 cm^3 de benzène ; cette opération dure 2 heures, temps nécessaire pour que la réaction soit complète, ce qui est vérifié, en spectrométrie infrarouge, par la disparition des bandes d'absorption ν(Si-H)et ν(C=O).

Après avoir éliminé le benzène, nous obtenons par distillation 16,3 g (Rdt = 88 %) d'une fraction, présentant en infrarouge une bande d'absorption ν(C=C) intense, et ayant pour caractéristiques :

Eb_{28} = 93-94°C $\qquad\qquad$ n_D^{20} = 1,4372

Les analyses, par C.P.V. et R.M.N de cette fraction, nous ont permis de préciser la nature des constituants (fig.12 p.168) et les pourcentages relatifs de ces composants dans le mélange.

Analyse par R.M.N. :

$Bu-OSiEt_3$		: traces
$Me-CH=CH-CH_2-OSiEt_3$		: 20 %
$Et-CH=CH-OSiEt_3$	"cis" : 15 %	80 %
	"trans" : 65 %	

Analyse par C.P.V.(Carbowax 4000 à 20 % sur chromosorb ; t = 105°C ; P = 3 kg/cm^3 ; d = 2 ℓ/h:

$Bu-OSiEt_3$	: 1 %
$Me-CH=CH-CH_2-OSiEt_3$	: 20 %

$$Et\text{-}CH{=}CH\text{-}OSiEt_3 \left\{ \begin{array}{ll} \text{"cis"} & : 17\ \% \\ \text{"trans"} & : 62\ \% \end{array} \right\} \quad 79\ \%$$

III - ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR D'AUTRES ALDEHYDES α ETHYLENIQUES, EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/SiH, DANS LE BENZENE

1°) Hexène-2 al, Ethyl-2 hexène-2 al, Citral :

Le mode opératoire est identique à celui utilisé, lors de l'action du triéthylsilane sur le crotonaldéhyde. Après réaction, nous n'obtenons par distillation qu'une seule fraction passant dans un intervalle de température de quelques degrés, constituée par les différents produits d'addition. Le rendement de formation de cette fraction, ainsi que ses constantes physiques sont donnés dans le tableau XL . La composition de cette fraction a été donnée pour les différents aldéhydes considérés, dans le tableau XLVII.

2°) Propénal, Isobutènal :

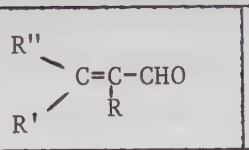
Dans le cas de ces deux aldéhydes, aucune action du silane sur l'aldéhyde n'est observée lorsque nous opérons de la façon mentionnée ci-dessus. Pour qu'il y ait réaction, nous devons placer le mélange {Aldéhyde (0,1 mole) -Silane (0,1 mole)-Benzène (100 cm^3)-catalyseur Ni/SiH} dans un autoclave et porter celui-ci à la température de 110-120°C. Les résultats, concernant ces deux aldéhydes, ont, de même, été reportés dans les tableaux XL et XLVII.

3°) Cinnamaldéhyde :

Nous avons opéré de la même manière qu'avec le crotonaldéhyde ; mais lors de la distillation du mélange réactionnel, nous avons, ici, isolé deux fractions ayant des points d'ébullition nettement différents. la constitution de ces fractions a été discutée p. 171 à 173 . Dans le tableau XLVII

TABLEAU XLVII

REACTION DE $HSiEt_3$ SUR DIVERS ALDEHYDES α ETHYLENIQUES, EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/SiH : CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES MELANGES OBTENUS.

	Rendement (%)	Eb °C/mm Hg	n_D^{20}
R=R'=R"=H	79	72-76/25	1,4316
R=R'=H R"=Me	88	93-94/28	1,4372
R=H R'=R"=Me	85	88-92/27	1,4335
R=R'=H R"=Pr	91	120-122/26	1,4406
R=Et ; R'=H R"=Pr	89	78-87/0,5	1,4435
R=H : R'=Me R"=$-(CH_2)_2CH=CMe_2$	77	110-115/2	1,4567
R=R'=H R"=Ph	27(fract^n légère) 59(fract^n lourde)	120-123/2 210-220/2	1,4889 1,5297

Aldéhyde (0,1 mole) + $HSiEt_3$ (0,1 mole) + Cat^r Ni/SiH

, nous indiquons les caractéristiques physiques de celles-ci.

La synthèse des dérivés d'addition "1-2" et "1-4", ainsi que leurs caractéristiques sont mentionnées par ailleurs (p. 171 et 174). Le dérivé disiloxylé de l'hydrocinnamoïne (Eb_2 = 212-5°C ; n_D^{20} = 1,5317) a été obtenu par action sur celle-ci du triéthylchlorosilane en présence de triéthylamine, au reflux du benzène ; quant à l'hydrocinnamoïne, elle a été synthétisée en réalisant, en milieu hydro-alcoolique, en présence de couple Zn-Cu et d'acide chlorhydrique la réduction duplicatrice du cinnamaldéhyde (148).

IV - ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LES ALDEHYDES α ETHYLENIQUES, EN PRESENCE DE CHARBON PALLADIE.

Le triéthylsilane (0,1 mole) et l'aldéhyde (0,1 mole) sont mis à réagir, en présence de 0,5 gramme de charbon palladié à 10 % , le ballon réactionnel étant placé dans un bain d'huile porté à la température de 120°C. La durée de la réaction est d'une demi-heure environ ; on peut vérifier la fin de celle-ci par spectrométrie infrarouge {disparition des bandes ν(C=O) et ν(SiH)}. Le mélange des composés d'addition obtenus, est alors distillé en une seule fraction. Les caractéristiques de ce mélange sont portées dans le tableau XLVIII. Sa composition a été déterminée par C.P.V. (colonnes carbowax 20 M à 20 % sur chromosorb), pour les différents aldéhydes envisagés (voir tableau XLI).

V - ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LE CROTONALDEHYDE, EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/Et_2S

Le crotonaldéhyde (0,1 mole) a été versé goutte à goutte dans le mélange, triéthylsilane (0,1 mole)-catalyseur Ni/Et_2S, porté au reflux du triéthylsilane. Après la fin de l'addition, il faut continuer le chauffage durant deux heures pour que la réaction soit totale. Durant la réaction, il y a un dégagement d'hydrogène, de 400 cm^3 environ, que nous avons recueilli sur cuve à eau. Par distillation du mélange réactionnel, nous isolons deux fractions importantes :

Fraction légère :

Eb_{28} = 92-95°C $\qquad\qquad$ n_D^{20} = 1,4357

TABLEAU XLVIII

REACTION DE $HSiEt_3$ SUR DIVERS ALDEHYDES α ETHYLENIQUES, EN PRESENCE DE CHARBON PALLADIE : CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES MELANGES OBTENUS

Aldéhyde $\begin{matrix} R'' \\ \diagdown \\ R' \end{matrix}$ C = CR - CHO	Rendement (%)	Eb °C/mm Hg	n_D^{20}
Propénal R=R'=R''=H	86	72-74/28	1,4322
Buténal R=R'=H ; R''=Me	92	93-95/26	1,4359
Isobuténal R'=R''=H ; R=Me	89	87-89/24	1,4339
Hexénal R=R'=H ; R''=Pr	89	73-77/2	1,4403
Ethyl-2 hexénal R=Et ; R'=H ; R''=Pr	94	98-103/2	1,4464
Cinnamaldéhyde R=R'=H ; R''=Ph	49(f.légère) 37(f.lourde)	114-118/1 217-222/1	1,4993 1,5294

Aldéhyde (0,1 mole) + $HSiEt_3$ (0,1 mole) + Pd/C à 20 % Pd (0,5g)

Analyse :	trouvé %	C	64,25	H	12,08	Si	14,98
	calculé % (pour dérivé d'addition)		64,52		11,83		15,05

Cette fraction possède, dans son spectre infrarouge, vers 1660 cm^{-1} une bande $\nu(C=C)$, qui se révèle forte, ce qui est en faveur de l'intervention de la structure énoxysilane du triéthylsiloxy-1 butène-1, $Et-CH=CH-OSiEt_3$, qui compose, en effet, la majeure partie de cette fraction.

La composition de cette fraction a été déterminée par R.M.N. (fig. 12, p. 168)

$Bu-OSiEt_3$: 1 %

$Me-CH=CH-CH_2-OSiEt_3$ (Ad^n "1-2") : 19 %

$Et-CH=CH-OSiEt_3$ (Ad^n "1-4") { "cis" : 21 % ; "trans" : 59 % } 80 %

Fraction lourde :

$Eb_{0,6} = 135-145°C$ $\qquad n_D^{20} = 1,4598$

Analyse :	trouvé %	C	64,27	H	12,26	Si	14,86
	calculé % (pour dérivé de duplication)		64,80		11,42		15,15

Masse moléculaire :

trouvée par cryométrie (C_6H_6) : 375,2

calculée (pour dérivés de duplication) : 370,7

Dans le spectre infrarouge, nous constatons la présence d'une forte bande vers 1660 cm^{-1} ; celle-ci atteste la présence, dans cette fraction lourde, du motif $C=C-OSiEt_3$. Les considérations de R.M.N. relatives à cette fraction, ont déjà été exposées p. 178.

Hydrogénation catalytique, sur Ni/SiH, des composés constituant la fraction lourde :

Le catalyseur Ni/SiH constitue, comme nous l'avons vu au chapitre II, un excellent catalyseur d'hydrogénation des composés possédant une double liaison éthylénique. Cette hydrogénation a été réalisée à la pression atmosphérique et à la température de 60°C, de la même façon que pour celles déjà effectuées précédemment en présence de Ni/SiH (voir p.104). A partir de 15,4 g du mélange des produits de duplication précédents, nous avons obtenu, après hydrogénation (absorption H_2 : 1,800 l), 13,4 g d'un nouveau mélange :

Eb_2 = 114-125°C $\qquad\qquad$ n_D^{20} = 1,4482

Analyse :	Trouvé %	C 64,27	H 12,26	Si 14,86
	calculé % (pour dérivés d'hydrogénation des produits de duplication supposés)	64,10	12,37	14,99

Nous n'observons plus, dans le spectre infrarouge de ce nouveau mélange, de bandes d'absorption dans la région 1500-1800 cm^{-1}. L'identification des composants de ce mélange, et la détermination des pourcentages relatifs de ceux-ci, ont été réalisées par C.P.V. (colonnes carbowax 20 M à 20 % sur chromosorb) (voir fig. 13, p. 179).

Composition du mélange :

(I) $Pr\text{-}CH(OSiEt_3)\text{-}CH(OSiEt_3)\text{-}Pr$ — "érythro" : 8,5 % ; "thréo" : 5,5 %

(II) $CH_2(OSiEt_3)\text{-}CH_2\text{-}CH(Me)\text{-}CH(OSiEt_3)\text{-}Pr$: 50 %

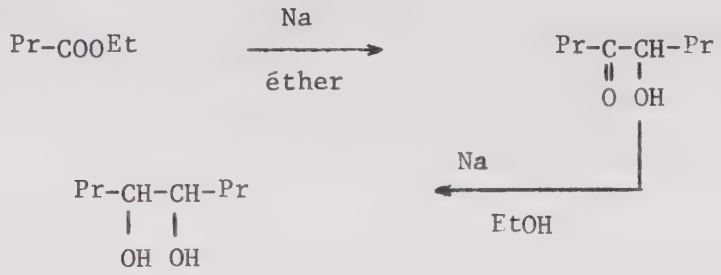
(III) $CH_2(OSiEt_3)\text{-}CH_2\text{-}CH(Me)\text{-}CH(Me)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OSiEt_3$: 36 %

Synthèse des composés de référence :

Nous avons dû, pour effectuer ces identifications, réaliser la synthèse d'un certain nombre de dérivés disiloxylés : le bis (triéthylsiloxy-4,5) octane (I) de forme "thréo", celui de forme "érythro", le bis (triéthylsiloxy-1,4)méthyl-3 heptane (II)et le bis (triéthylsiloxy-1,6) diméthyl-3,4 hexane (III). Ces composés ont été obtenus à partir des alcools correspondants.

PREPARATION DES ALCOOLS : Les alcools ont été obtenus selon les modes opératoires suivants :

- OCTANEDIOL-4,5 (formes thréo et érythro) : Nous avons préparé la butyroïne par action du sodium sur le butyrate d'éthyle dans l'éther (Rdt = 66 %) (87). Cette butyroïne a été traitée par le sodium dans l'éthanol, ce qui nous a permis d'obtenir un mélange des formes "thréo" et "érythro" de l'octanediol-4,5 (88).

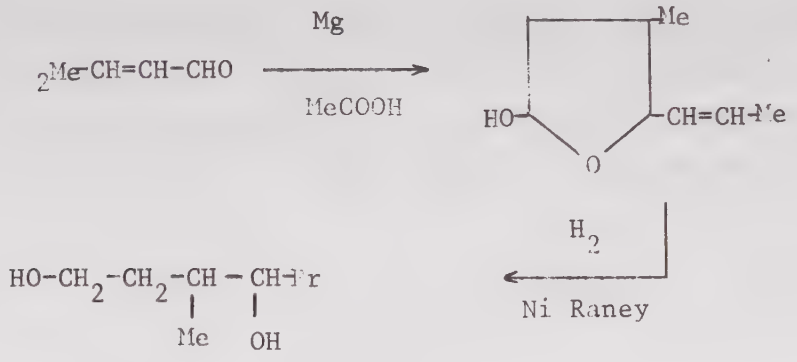


Nous avons pu séparer directement le dérivé de forme "érythro". On dissout le mélange des deux diastéréoisomères dans de l'éther de pétrole léger, on refroidit à -10°C, et la forme "érythro" précipite (F=124-125°C après recristallisation dans le méthanol). La purification de la forme "thréo" est plus difficile. La partie liquide résiduelle, après filtration de la phase solide, ne contient pas, en effet, uniquement la forme "thréo" ; le passage au dioxolanne (Eb_{25} = 88°C, n_D^{20} = 1,4203) par action de l'acétone sur le diol en présence de sulfate de cuivre (67), nous a conduit à un mélange de 85 % d'isomère"trans" (issu du diol de forme "thréo") et 15 % d'isomère "cis" (issu du diol de forme "érythro") (Analyse parC.P.V. Apiézon L 20 %/Célite, t = 175°C, P=4 atm, d = 3 ℓ/h). Nous avons obtenu à l'état pur le dioxolanne de forme "trans" (n_D^{20} = 1,4193), par chromatographie préparative (colonnes Apiézon J à 20 % sur Célite).

Par régénération (hydrolyse en milieu acide) (89), nous avons isolé l'octanediol-4,5 de forme "thréo" (Eb_{12} = 115-118°C ; Litt. : Eb_9 = 109,8-110°C).

- METHYL-3 HEPTANEDIOL-1,4 :

La réduction condensatrice du crotonaldéhyde par le magnésium et l'acide acétique (91), conduit à côté d'autres produits, à un mélange des différentes formes isomères du propényl-1 méthyl-2 hydroxy-4 tétrahydrofuranne (Eb_4 = 89-104°C, n_D^{20} = 1,4668).

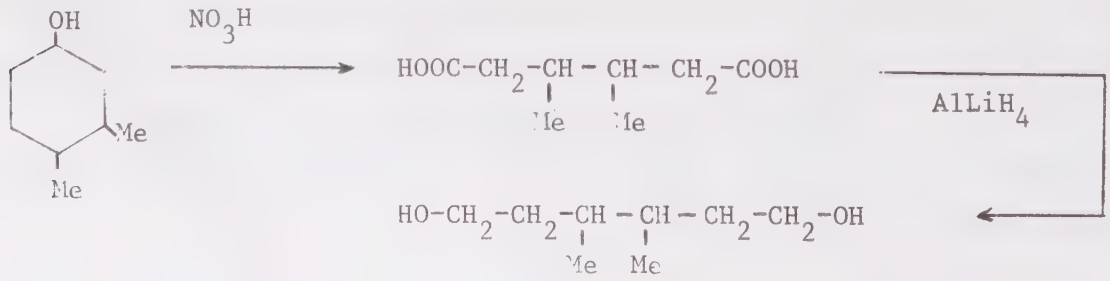


thréo + érythro

Par hydrogénation de ce composé, en solution dans l'alcool absolu, en présence de nickel de Raney, à 60°C, nous obtenons un mélange des deux formes diastéréoisomères (que nous n'avons pas séparées) du méthyl-3 heptanediol-1,4 (Eb_{25} = 148-150°C, n_D^{20} = 1,4589) (91).

- DIMETHYL-3,4 HEXANEDIOL-1,6 :

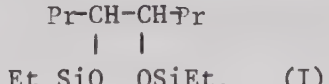
Par oxydation du diméthyl-3,4 cyclohexanol au moyen de l'acide nitrique (92), nous avons obtenu l'acide diméthyl-3,4 adipique (F = 112-124°C). Cet acide a ensuite été réduit en diol ($Eb_{1,5}$ = 128°C) par action de l'aluminohydrure de lithium dans le tétrahydrofuranne.



PREPARATION DES DERIVES DISILOXYLES :

Nous avons utilisé la méthode de SAUER (22) (Action du triéthylchlorosilane sur le diol en présence de triéthylamine) pour obtenir ces différents composés disiloxylés (Rdt = 85 %)

- Bis (TRIETHYLSILOXY-4,5) OCTANE :



(I)

Forme "érythro" :

$Eb_{0,3}$ = 112-113°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4505 $\quad d_4^{20}$ = 0,880

RM trouvée = 114,57
calculée= 115,51

Analyse :

		C	H	Si
trouvé %		64,25	12,49	14,91
calculé % pour	$C_{20}H_{46}O_2Si_2$:	64,10	12,37	14,99

Forme "thréo" :

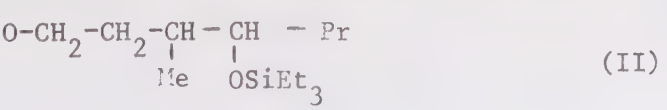
Eb_1 = 118-120°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4493 $\quad d_4^{20}$ = 0,872

RM trouvée = 115,16
calculée= 115,51

Analyse :

		C	H	Si
trouvé %		64,34	12,45	15,03
calculé % pour	$C_{20}H_{46}O_2Si_2$	64,10	12,37	14,99

- Bis (TRIETHYLSILOXY-1,4) METHYL-3 HEPTANE :



(II)

$Eb_{0,4}$ = 124-125°C n_D^{20} = 1,4495 d_4^{20} = 0,877

RM trouvée = 114,74

calculée = 115,51

Analyse :

trouvé % C 64,56 H 12,35 Si 14,85

calculé % pour $C_{20}H_{46}O_2Si_2$: 64,10 12,37 14,99

- Bis (TRIETHYLSILOXY-1,6) DIMETHYL-3,4 HEXANE :

$Et_3SiO-CH_2-CH_2-\underset{\underset{Me}{|}}{CH}-\underset{\underset{Me}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-OSiEt_3$ (III)

$Eb_{0,8}$ = 132-134°C n_D^{20} = 1,4475 d_4^{20} = 0,872

RM trouvée = 114,93

calculée = 115,51

Analyse :

trouvé % C 64,50 H 12,55 Si 14,89

calculé % pour $C_{20}H_{46}O_2Si_2$: 64,10 12,37 14,99

VI - ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR DIVERS ALDEHYDES α ETHYLENIQUES EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/Et_2S.

Ces réactions ont été réalisées suivant le même mode opératoire que celui utilisé pour l'action de $HSiEt_3$ sur le crotonaldéhyde (p 205). Les rendements de formation en fractions légères et lourdes, ainsi que les caractéristiques

physiques de celles-ci ont été mentionnés dans le tableau XLIX .. La composition de la fraction légère, déterminée par R.M.N., a été reportée dans le tableau XLII (p.181) , celle de la fraction lourde n'a pas été déterminée dans le cas de ces aldéhydes ; nous avons cependant évalué, toujours par R.M.N., les pourcentages des deux motifs qui se sont condensés pour donner les produits formant cette fraction.

TABLEAU XLIX

Action de $HSiEt_3$ (0,1 M) sur divers aldéhydes α éthyléniques (0,1 M)

Catalyseur Ni/Et_2S

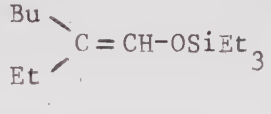
Aldéhyde $\begin{matrix} R' \\ \diagdown \\ C=CR-CHO \\ \diagup \\ R'' \end{matrix}$	Fraction légère			Fraction lourde		
	Rdt (%)	Eb (°/mmHg)	n_D^{20}	Rdt (%)	Eb (°/mmHg)	n_D^{20}
R=R'=H ; R'' = Me	57	92-95/28	1,4357	33	135-145/0,6	1,4598
R=R'=H ; R'' = Pr	68	67-70/0,5	1,4398	29	150-155/0,5	1,4623
R=Et ; R'=H ; R''=Pr	76	78-80/0,5	1,4455	22	162-165/0,7	1,4664
R=H ; R'=Me ; R''=$(CH_2)_2$-CH=C(Me)$_2$	69	102-104/1	1,4640	27	187-195/1	1,4786
R=R'=H ; R''=Ph	8	113-115/1	1,4992	78	203-206/1	1,5311

VII - DERIVES DE REFERENCE : Synthèse et caractéristiques :

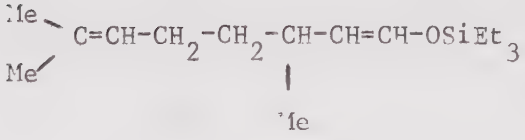
Les différentes réactions de $HSiEt_3$ sur les aldéhydes α éthyléniques nous ont amenés à synthétiser un certain nombre de dérivés de référence.

Enoxytriéthylsilanes : $>C = CH - OSiEt_3$

La synthèse de ces énoxysilanes a été décrite précédemment (p.109) Les caractéristiques physicochimiques de plusieurs d'entre eux ont déjà été mentionnées dans les tableaux XXIII à XXVI (p.110à113). Celles des énoxysilanes correspondant à une addition 1-4 sur l'éthyl-2 hexénal (I) et sur le citral (II) sont données ci-dessous:



(I)



(II)

Dérivé	Eb (°C : mmHg)	n_D^{20}	IR.(cm^{-1})		RMN:déplacements chimiques (ppm) réf-T.M.S.	
			(C=COSi)	(COSi)	(C=C<u>H</u>-OSi)	(C<u>H</u>=COSi)
(I)	78-80/0,5	1,4446	1666	1168	5,97 (s)	-
(II)	115-116/2,5	1,4583	1662	1166	cis 6,12 (d, J=6cps) trans 6,17 (d, J=12cps)	cis 4,18 trans 4,77

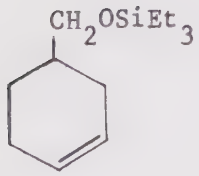
Allyloxytriéthylsilanes : $\rangle C=C-CH_2-OSiEt_3$

Ces dérivés ont été obtenus par action du triéthylsilane sur l'alcool allylique correspondant, en présence d'une quantité catalytique de potassium, selon la méthode déjà utilisée pour synthétiser un grand nombre d'alcoxysilanes (21). Les caractéristiques physicochimiques de ces dérivés sont données dans le tableau L.

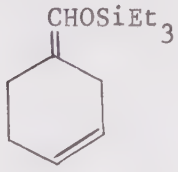
VIII - ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LES CYCLOHEXENE-3 YL METHANAL ET CYCLOHEXENE-1 YL METHANAL, EN PRESENCE DE CATALYSEURS AU NICKEL.

Les réactions, en présence de catalyseur Ni/SiH ou Ni/Et_2S, sont effectuées de la même façon qu'avec les autres aldéhydes éthyléniques. Dans le cas particulier de la réaction du triéthylsilane sur le cyclohexène-1 yl méthanal, en présence de catalyseur Ni/Et_2S, on note, comme dans le cas des autres aldéhydes α éthyléniques, la formation de deux fractions de points d'ébullition très différents, l'une constituée par des composés d'addition du silane sur l'aldéhyde, l'autre par différents produits de duplication. Les caractéristiques des fractions sont mentionnées dans le tableau LI . La constitution des différentes fractions obtenues, déterminée par R.M.N et par C.P.V. (colonnes Carbowax 4000 à 20 % sur chromosorb), a été donnée dans les tableaux XLIII (p. 186) et XLIV (p. 188).

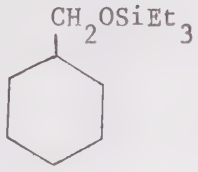
Dérivés de référence :



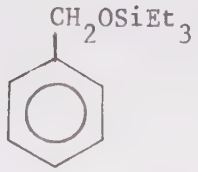
(I)



(II)



(III)



(IV)

TABLEAU L

CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES ALLYLOXYSILANES : $\begin{matrix} R'' & R' \\ \diagdown & \diagup \\ C=C-CH_2-OSiEt_3 \\ \diagup & \\ R & \end{matrix}$

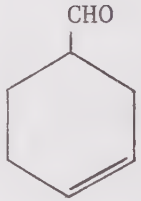
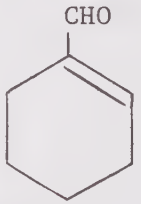
Composé	Eb (°C/mm Hg)	n_D^{20}	IR. (cm^{-1})		R.M.N.: déplacement chimique (ppm)		
			ν(C=C)	ν(C-O)	($SiOCH_2$)	(C=CH) pour R'=H	(C=CH) pour R''=H
$CH_2=CH-CH_2OSiEt_3$	75/28	1,4286	1644	1084	4,12(m)		
$CH_2=C(Me)-CH_2OSiEt_3$	92/28	1,4326	1656	1085	4,01(pic large)	-	4,77 - 4,96 (pics larges)
$MeCH=CH-CH_2OSiEt_3$	96/27	1,4352	1673	1092	4,03(m)	5,52(m)	1,67(m)
$PrCH=CH-CH_2OSiEt_3$	69/0,5	1,4402	1673	1064	4,03(m)	5,54(m)	2,02(m)
$PrCH=C(Et)-CH_2OSiEt_3$	153/25	1,4435	1678	1093	4,03(m) 4,15(m)	-	
$PhCH=CH-CH_2OSiEt_3$	116/1	1,5131	1655	1069	4,26(d,d) J_1=4,5 J_2=1	6,15(t,d) J_1=4,5 J_3=16	6,58(d,t) J_3=16 J_2=1
$Me_2C=CH-(CH_2)_2-CH=CH-CH_2OSiEt_3$	118/3	1,4621	1670	1067	4,12(d) J=6,5	5,28(t) J=6,5	

* Couplages J exprimés en cycles par seconde.

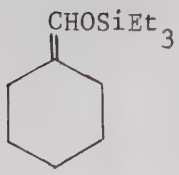
(d) : doublet (t) : triplet (m) : multiplet

TABLEAU LI

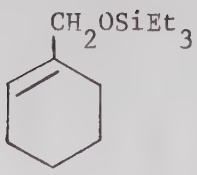
ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LES CYCLOHEXENE-3 METHANAL ET CYCLOHEXENE-1 METHANAL, EN PRESENCE DE CATALYSEURS AU NICKEL

Aldéhyde	Catalyseur	Solvant	Rendement (%)	Eb (°C/mm Hg)	n_D^{20}
	Ni/SiH	Benzène	94	92-93/0,5	1,4608
	Ni/Et_2S	Benzène	96	90-97/0,6	1,4683
	Ni/Et_2S	-	94	94-100/1	1,4705
	Ni/SiH	Benzène	89	135-140/25	1,4628
	Ni/Et_2S	-	f.légère 61 f.lourde 34	135-137/25 173-174/0,6	1,4677 1,4884

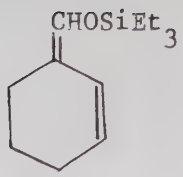
0,1 mole $HSiEt_3$ + 0,1 mole aldéhyde + Cat^r Ni (préparé à partir de 1 g de $NiCl_2$)



(V)



(VI)



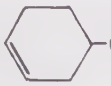
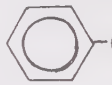
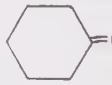
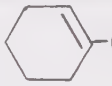
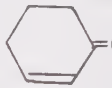
(VII)

Les composés (I), (III), (IV) et (VI) ont été préparés selon la méthode de DOLGOV, KHARITONOV et VORONKOV (21) ; (II), (V) et (VII) sont obtenus par action du chlorotriéthylsilane sur l'aldéhyde correspondant en présence de triéthylamine (53). Les caractéristiques physicochimiques de ces différents dérivés sont mentionnées dans le tableau LII.

TABLEAU LII

REACTIONS DE $HSiEt_3$ SUR LES CYCLOHEXENECARBALDEHYDES : DERIVES DE REFERENCE

CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES

Dérivé	Eb (°C/mmHg)	n_D^{20}	d_4^{20}	IR. (cm^{-1})		R.M.N.: déplacements chimiques (ppm)			
				ν(C=C)	ν (C-O)	δ($SiOCH_2$)	δ($SiOHC=C$)	δ(CH=C) cycle	δ(C_6H_5)
 $-CH_2OSiEt_3$ (I)	97/0,6	1,4623	0,889	1654	1081	3,45 (d,J=4,5) cps	-	5,60(m)	-
$=CHOSiEt_3$ (II)	94/0,9	1,4758	0,909	1652 1683	1148	-	6,05(s) 6,15(s)	5,60(m)	-
$-CH_2OSiEt_3$ (III)	137/25	1,4527	0,875	-	1072	3,34 (d,J=5cps)	-		-
 $-CH_2OSiEt_3$ (IV)	94/1	1,4880	0,930	-	1098	4,65(s)	-	-	7,20 (pic large)
 $=CHOSiEt_3$ (V)	139/26	1,4674	0,903	1680	1155	-	6,00(s)	-	-
 $-CH_2OSiEt_3$ (VI)	140/25	1,4653	0,904	1678	1068	3,94(s)	-	5,60(m)	-
 $=CHOSiEt_3$ (VII)	141/25	1,4902	0,918	1614 1651	1166	-	5,5 à 6,2 (protons éthyléniques)		-

(s) : singulet (d) : doublet (m) : multiplet

C H A P I T R E V

ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR DIVERS ALDEHYDES FONCTIONNELS, EN PRESENCE DE CATALYSEURS AU NICKEL.

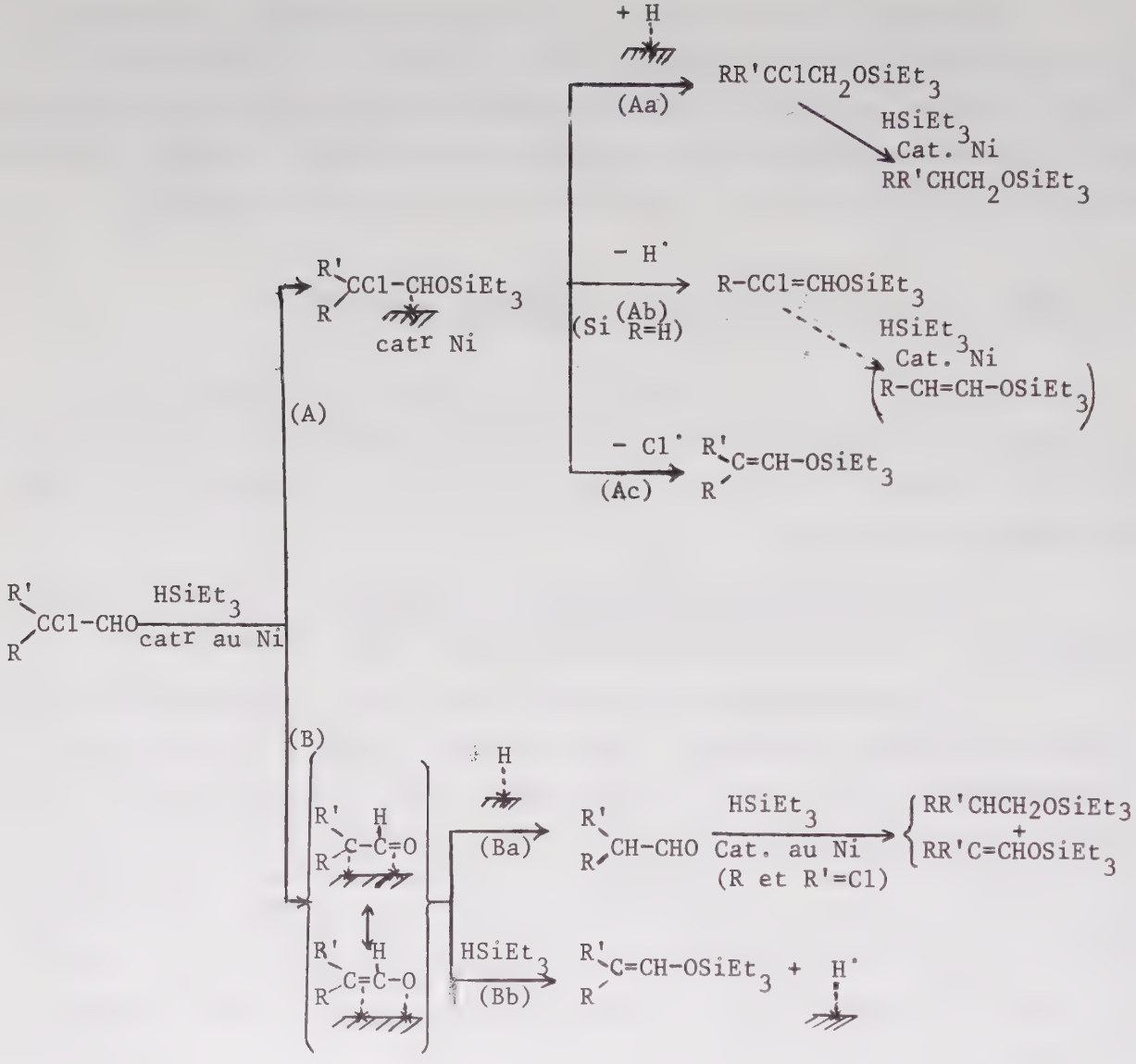
Les études réalisées avec les aldéhydes aliphatiques, aromatiques et éthyléniques, nous ont amenés à envisager l'action du triéthylsilane sur divers aldéhydes comportant une fonction dans la chaîne. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au comportement des aldéhydes α-chlorés, ainsi qu'à celui de divers aldéhydes ayant en β une fonction cétone, ester ou nitrile.

I - ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LES ALDEHYDES α-CHLORES.

Le comportement de $HSiEt_3$ sur les aldéhydes α-chlorés nous a paru intéressant à envisager, la molécule d'aldéhyde possédant deux sites réactifs vis à vis de $HSiEt_3$: le groupe carbonyle d'une part et l'atome ou les atomes d'halogène d'autre part.

Avant d'envisager les résultats expérimentaux ; notons qu'a priori on peut concevoir, de façon générale, plusieurs types d'évolutions :

1°) Une évolution (A) relative à une attaque du groupe carbonyle par l'atome de silicium du silane, à laquelle peuvent succéder plusieurs possibilités réactionnelles : soit fixation sur le radical formé au niveau du catalyseur, d'un atome d'hydrogène lui même lié au catalyseur, conduisant à un alcoxysilane α-halogéné (évolution Aa) qui pourra à son tour donner, par réduction de la fonction halogénée, l'alcoxysilane $RR'CHCH_2OSiEt_3$, soit évolution du radical intermédiaire par perte d'un atome d'hydrogène (cas où R=H) ou, plutôt, de chlore situé sur l'atome de carbone en α du radical (évolutions Ab et Ac).


+ H
(Aa)
RR'CClCH2OSiEt3
HSiEt3
Cat. Ni
RR'CHCH2OSiEt3
- H·
(Ab)
(Si R=H)
R-CCl=CHOSiEt3
HSiEt3
Cat. Ni
R-CH=CH-OSiEt3
- Cl·
(Ac)
C=CH-OSiEt3
(A)
CCl-CHOSiEt3
catr Ni
HSiEt3
CCl-CHO
catr au Ni
(B)
+ H
(Ba)
CH-CHO
HSiEt3
Cat. au Ni
(R et R'=Cl)
RR'CHCH2OSiEt3
RR'C=CHOSiEt3
HSiEt3
(Bb)
C=CH-OSiEt3 + H·

2°) Une évolution (B) débutant par une attaque de la liaison C-Cl par $HSiEt_3$, qui peut, ensuite, présenter diverses possibilités :

- soit, par fixation d'un atome d'hydrogène lié au catalyseur, passage à l'aldéhyde correspondant (évolution Ba), qui peut alors, par action d'une nouvelle molécule de $HSiEt_3$, conduire aux alcoxy- et énoxysilanes (voir cas des aldéhydes aliphatiques) ;

- soit action, sur le radical intermédiairement formé, d'une nouvelle molécule de $HSiEt_3$, conduisant à l'énoxysilane (évolution Bb).

Nous avons, seulement, envisagé le cas de la réaction de $HSiEt_3$ sur des aldéhydes ne possédant pas d'atome d'hydrogène sur l'atome de carbone situé en α du groupe carbonyle : trichloroéthanal, diphénylchloroéthanal, phényl-2 chloro-2 propanal et méthyl-2 chloro-2 propanal.

A - *Trichloroéthanal (Chloral Anhydre) : Cl_3C-CHO.*

La réaction du triéthylsilane sur une quantité équimoléculaire de chloral, en présence de catalyseur Ni/SiH, est assez lente (24 h) et conduit à la formation du dérivé d'addition sur le groupe carbonyle, $Cl_3C-CH_2-OSiEt_3$, accompagné d'un faible pourcentage (7 %, déterminé par R.M.N.) de dérivé alcoxylé correspondant à la substitution d'un atome de chlore par un atome d'hydrogène : $Cl_2CH-CH_2-OSiEt_3$. La formation de ce dernier composé peut être pratiquement supprimée en opérant avec un excès de chloral (0,15 mole pour 0,1 mole de $HSiEt_3$).

A l'inverse, en utilisant 0,4 mole de $HSiEt_3$ pour 0,1 mole de Cl_3C-CHO, nous avons pu constater que si la réaction est toujours lente (sensiblement même durée), nous n'obtenons cette fois que l'alcoxysilane, $CH_3CH_2OSiEt_3$, correspondant à la réduction des trois atomes de chlore de $Cl_3C-CH_2OSiEt_3$. Nous avons, par ailleurs, observé que la réaction de trois molécules de $HSiEt_3$ sur une de $Cl_3C-CH_2OSiEt_3$, permet d'obtenir l'alcoxysilane $CH_3CH_2OSiEt_3$, dans les mêmes conditions opératoires, au bout d'un

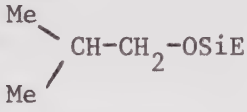
temps nettement plus court (moins de 2 heures).

Par contre, nous n'avons pas observé de réaction entre le chloral et $HSiEt_3$ lorsque nous avons utilisé Ni/Et_2S comme catalyseur.

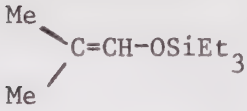
B - *Méthyl-2 Chloro-2 Propanal : Me_2CCl-CHO.*

Catalyseur Ni/SiH :

La réaction, en présence de catalyseur Ni/SiH, de 0,2 mole de $HSiEt_3$ sur 0,1 mole de méthyl-2 chloro-2 propanal, effectuée par addition, goutte à goutte, de ce dernier dans le triéthylsilane porté au reflux, est très vive ; on peut considérer la réaction terminée dès la fin de l'addition. Nous obtenons, ainsi, d'une part du triéthylchlorosilane de façon quasi-quantitative, et d'autre part un mélange d'isobutoxytriéthylsilane et d'isobutènoxytriéthylsilane avec les pourcentages respectifs suivants (déterminés par R.M.N.) :



: 87 %



: 13 %

Nous n'avons pas, ici, observé de formation d'éther-oxyde comme dans le cas des aldéhydes aliphatiques.

L'utilisation d'un solvant tel que le benzène, fait croître le pourcentage relatif d'énoxysilane de façon sensible (voir tableau LIII).

TABLEAU LIII

ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR LES ALDEHYDES α-CHLORES $R_2CCl-CHO$ EN PRESENCE DE CATALYSEURS AU NICKEL.

Aldéhyde	Cat^r	Solvant	Et_3SiCl Rdt (%)	Mélange alcoxy- et énoxysilanes			
				Rdt (%)	Composition (%) (✱) (I)	(II)	
Me, Me, CCl-CHO	Ni/SiH	néant	91	84	87	13	
	Ni/SiH	benzène	94	88	45	55	
	Ni/Et_2S	néant	88	85	14	86	
Me, Ph, CCl-CHO	Ni/SiH	néant	86	89	83	17	(A):70 (B):30
	Ni/Et_2S	néant	89	85	24	76	(A):67 (B):33
Ph, Ph, CCl-CHO	Ni/SiH	néant	93	91	78	22	
	Ni/Et_2S	néant	87	93	13	87	

0,1 mole d'aldéhyde + 0,2 mole de $HSiEt_3$ + Cat^r au nickel

(✱) :dosage par R.M.N.(Solvant CCl_4 ; TMS)

(I) : $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2OSiEt_3$; (II) : $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C=CHOSiEt_3$

(A) : $\begin{matrix} Ph \\ Me \end{matrix}\!\!>\!C=C<\!\!\begin{matrix} H \\ OSiEt_3 \end{matrix}$; (B) : $\begin{matrix} Me \\ Ph \end{matrix}\!\!>\!C=C<\!\!\begin{matrix} H \\ OSiEt_3 \end{matrix}$

Nous devons signaler que, lorsque nous avons utilisé, en l'absence de solvant, des quantités équimoléculaires de réactifs, la réaction étant conduite comme précédemment, nous récupérons la moitié de la quantité de méthyl-2 chloro-2 propanal mise en jeu.

Catalyseur Ni/Et_2S :

La réaction réalisée, en utilisant un catalyseur Ni/Et_2S traité avec de faibles quantités de dérivés sulfurés (0,2 g d'Et_2S), a conduit à un mélange contenant encore un pourcentage d'énoxysilane plus important (voir tableau LIII).

C- *Phényl-2 Chloro-2 Propanal, (Me-C(Ph)(Cl)-CHO),*

Diphénylchloroéthanal , (Ph_2CCl-CHO)

Avec ces deux dérivés, les résultats sont analogues à ceux observés dans le cas du méthyl-2 chloro-2 propanal. Ceux-ci sont mentionnés dans le tableau LIII.

D - *Discussion* :

Il semble que seule l'évolution (A, Aa) suivie éventuellement par la réduction des C-Cl en C-H, soit compatible avec les résultats obtenus lors des réactions sur le chloral. Dans ce cas, bien que la réaction du triéthyl silane sur les liaisons C-Cl présentes dans l'alcoxysilane final soit la plus rapide à s'effectuer, nous observons que, si nous utilisons des quantités stoechiométriques de réactifs, il se forme peu de dérivés provenant d'une telle réduction. On a donc :

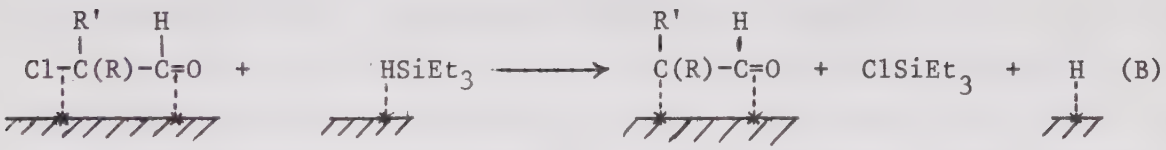
1er temps : $Cl_3C\text{-}CHO + HSiEt_3 \xrightarrow{Cat^r\ Ni/SiH} Cl_3C\text{-}CH_2\text{-}OSiEt_3$

2ème temps : $Cl_3C\text{-}CH_2OSiEt_3 + {}_3HSiEt_3 \xrightarrow{Cat^r\ Ni/SiH} CH_3\text{-}CH_2OSiEt_3$

La réaction mentionnée dans le deuxième temps ne peut s'effectuer,

d'après nos observations, que lorsque la réaction sur le groupe carbonyle (1er temps) est pratiquement terminée. Ceci peut s'expliquer par une adsorption à la surface du catalyseur qui serait nettement plus forte pour le groupe carbonyle que pour les groupements halogénés ; et il faudrait alors que la quasi-totalité des groupes carbonyles ait réagi avant que la deuxième phase (réduction des C-Cl) puisse se faire, les atomes d'halogène pouvant alors arriver au contact des sites actifs du catalyseur.

Dans le cas des aldéhydes du type RR'CCl-CHO, les liaisons C-Cl sont très réactives, contrairement à celles du chloral où elles se désactivent mutuellement ; ici elles semblent pouvoir réagir très rapidement sur les molécules de silane pour conduire selon l'évolution (B) à du chlorotriéthylsilane et au radical RR'C$\cdots$CH$\cdots$O lié au catalyseur.



Une évolution selon (A) (voir p 224) qui correspond à une attaque du groupement carbonylé par une molécule de triéthylsilane au niveau du catalyseur est, par contre, peu probable ; la durée de cette réaction (terminée dès la fin de l'addition) est très brève comparée à celle que donne,en l'absence de solvant, $HSiEt_3$ avec les aldéhydes aliphatiques vus au chapitre I (environ 10-20 minutes de chauffage à la température de 120° après fin de l'addition) ; par ailleurs, si l'on tient compte de la faible réactivité du groupe carbonyle dans le chloral où existent, en α du C=O, trois liaisons C-Cl, on s'attendrait pour l'aldéhyde monochloré à une durée de réaction intermédiaire entre celle du chloral et celles des aldéhydes aliphatiques envisagés précédemment. Nous retiendrons de préférence l'évolution (B) ; dans ce

cas, le radical RR'C---CH---O obtenu aurait ensuite plusieurs possibilités réactionnelles :

- Capture d'un atome d'hydrogène fixé sur le catalyseur, conduisant à un aldéhyde aliphatique RR'CH-CHO (évolution Ba) ; elle semble assez peu probable, en raison des durées réactionnelles de l'aldéhyde peu compatibles avec cette hypothèse.

- Réaction sur une nouvelle molécule de triéthylsilane conduisant à un énoxysilane (évolution Bb), qui devrait être rapide et expliquerait assez bien les résultats observés : l'énoxysilane ainsi formé serait alors hydrogéné plus ou moins fortement selon les conditions opératoires et le catalyseur ; avec le catalyseur Ni/Et_2S qui est un mauvais catalyseur d'hydrogénation à cette température, le pourcentage d'énoxysilane est effectivement élevé, alors qu'avec Ni/SiH, qui est, au contraire, excellent catalyseur, il est relativement faible. L'emploi, dans ce dernier cas, d'un solvant tel que le benzène, conduit d'ailleurs à un pourcentage plus élevé d'énoxysilane, qui s'explique bien, suivant l'hypothèse envisagée, d'une part par la désactivation partielle du catalyseur par ce solvant, et d'autre part par le phénomène de dilution qui diminue la vitesse d'hydrogénation de l'énoxysilane désorbé et passé en solution.

II - ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR DES ALDEHYDES β FONCTIONNELS.

A) Aldéhydes β Cétoniques : $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH-CHO$

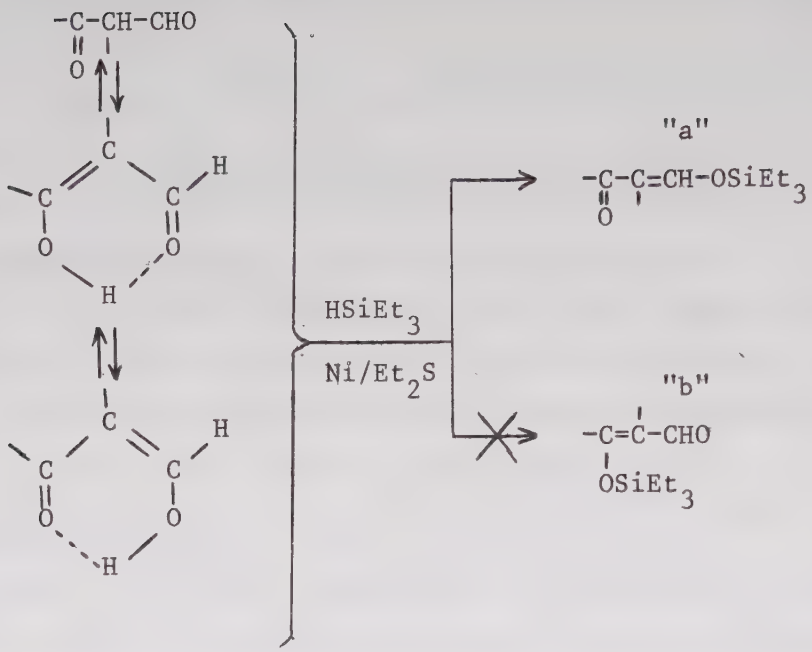
1) Quantités équimoléculaires de réactifs :

Ces dérivés possèdant deux groupements carbonylés susceptibles de réagir sur le silane antagoniste, nous avons étudié l'action du triéthylsilane sur une quantité équimoléculaire d'aldéhyde β-cétonique, en présence de catalyseurs au nickel.

a) CATALYSEUR Ni/Et_2S :

La réaction de $HSiEt_3$ sur la formyl-1 cyclohexanone, réalisée en présence de ce catalyseur, conduit à la formation quasi-quantitative d'énoxysilane possédant encore un groupe carbonyle. Deux énoxysilanes pouvaient résulter de cette réaction, suivant qu'était intervenue la fonction aldéhyde ou la fonction cétone.

Une étude R.M.N. a montré facilement que seule la fonction aldéhyde est responsable dans ces conditions, de la formation du groupe énoxysilicié ; dans le spectre R.M.N. du dérivé obtenu, nous constatons, dans la région 7,3-7,4 ppm, la présence d'un massif correspondant au proton Ha situé sur l'atome de carbone éthylénique porteur du groupement Et_3SiO-, mais, par contre, nous n'observons pas de signal dû à un proton aldéhydique Hb dans la région de 9-10 ppm.



Nous pouvons constater, dans ce spectre R.M.N., l'absence de massif dans la région 3,5-4 ppm, ce qui montre bien qu'il ne se forme pas de dérivé d'addition sur un groupe carbonyle lors de cette réaction.

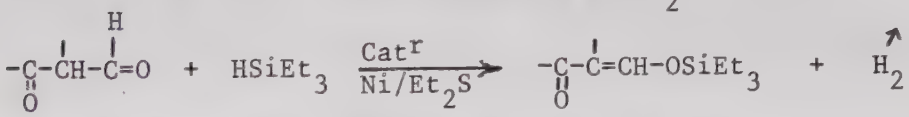
Nous avons, ainsi, obtenu, avec de bons rendements, divers énoxysilanes possédant un groupement carbonyle conjugué avec une double liaison éthylénique (voir tableau LIV).

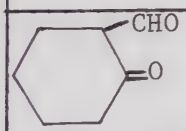
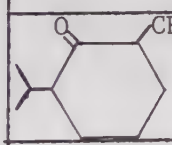
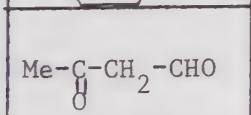
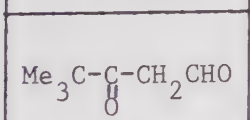
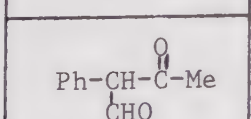
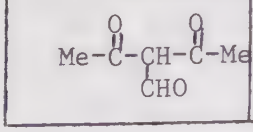
b) CATALYSEUR Ni/SiH :

La réaction de $HSiEt_3$ sur une quantité équimoléculaire de formyl-1 cyclohexanone, réalisée en présence de catalyseur Ni/SiH, au reflux du benzène, conduit, comme précédemment, à l'énoxysilane cétonique (I), mais celui-ci est accompagné d'une quantité non négligeable d'alcoxytriéthylsilane β carbonylé (II) (le pourcentage

TABLEAU LIV

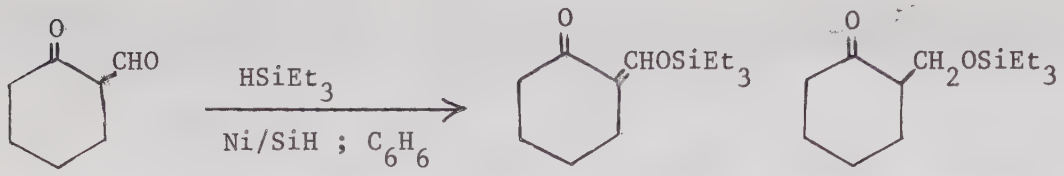
ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR DES ALDEHYDES β CETONIQUES EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/Et_2S



Aldéhyde	Durée de la réaction	Dégagement d'hydrogène(ℓ)	énoxysilane	
			Rendement (%)	Cis/Trans
	2 h	2,3	89	
	2 h 1/2	2,2	88	
	2 h	2,3	92	0/100
	3 h	2,3	90	0/100
	3 h 1/2	2,2	84	
	2 h 1/2	2,3	82	

0,1 mole de $HSiEt_3$ + 0,1 mole d'aldéhyde β cétonique + Cat^r Ni/Et_2S

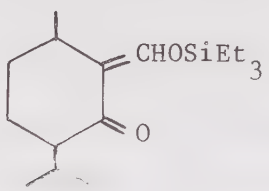
d'énoxysilane est nettement supérieur à celui observé, dans les mêmes conditions, avec les aldéhydes aliphatiques énolisables à chaîne saturée). La durée de la réaction est d'environ 2 heures après la fin de l'addition du silane.



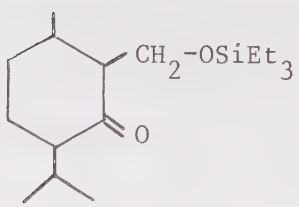
(I) (62 %) (II) (38 %)

Les pourcentages relatifs des composés (I) et (II), dans le mélange obtenu, ont été déterminés par R.M.N.

La réaction effectuée sur la formyl-2 menthone, a donné des pourcentages relatifs d'énoxy- et d'alcoxysilanes cétoniques, à peu près identiques aux précédents :



: 61 %



: 39 %

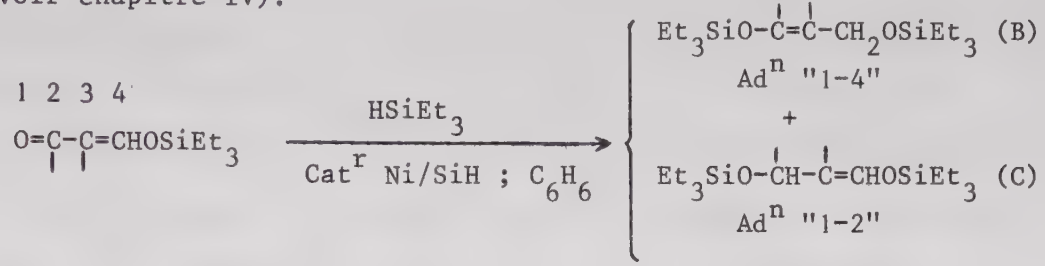
2) Action d'une nouvelle molécule de silane sur les énoxysilanes cétoniques obtenus précédemment:

L'addition d'une deuxième molécule de $HSiEt_3$ sur les énoxysilanes cétoniques obtenus au cours des réactions précédentes avec

catalyseur Ni/Et_2S, a aussi été envisagée, en présence des catalyseurs Ni/SiH et Ni/Et_2S.

a) CATALYSEUR Ni/SiH :

La réaction réalisée, au reflux du benzène, en présence de catalyseur Ni/SiH, conduit uniquement à la formation des dérivés d'addition "1-4" (B) et "1-2" (C) sur le groupe carbonylé α éthylénique (A) (voir chapitre IV).



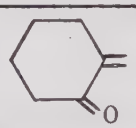
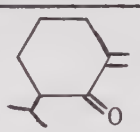
La durée, le rendement global, ainsi que les pourcentages relatifs de produits formés, sont mentionnés dans le tableau LV.

b) CATALYSEUR Ni/Et_2S

Le catalyseur de la transformation de (A) étant le même que celui utilisé pour l'obtention (quasi quantitative) de ce dérivé, nous avons fait réagir l'aldéhyde β cétonique et une quantité de $HSiEt_3$ double de celle utilisée pour obtenir l'énoxysilane (A). C'est ainsi que l'action de 0,2 mole de triéthylsilane sur 0,1 mole de formyl-1 cyclohexanone a révélé une transformation de (A) plus complexe que lorsqu'on opérait en présence de catalyseur Ni/SiH. En effet, après que la première molécule de $HSiEt_3$ ait réagi sur l'aldéhyde β cétonique, avec élimination d'hydrogène, pour conduire, comme nous l'avons vu précédemment, à l'énoxysilane cétonique de type (A), la seconde molécule de $HSiEt_3$ réagit sur cet énoxysilane (A) en conduisant à deux séries de composés, ce qui rappelle l'action de $HSiEt_3$ sur les aldéhydes α éthyléniques, : composés d'addition et composés de duplication. Par distillation, nous obtenons, ainsi, une fraction légère et une fraction lourde ; la

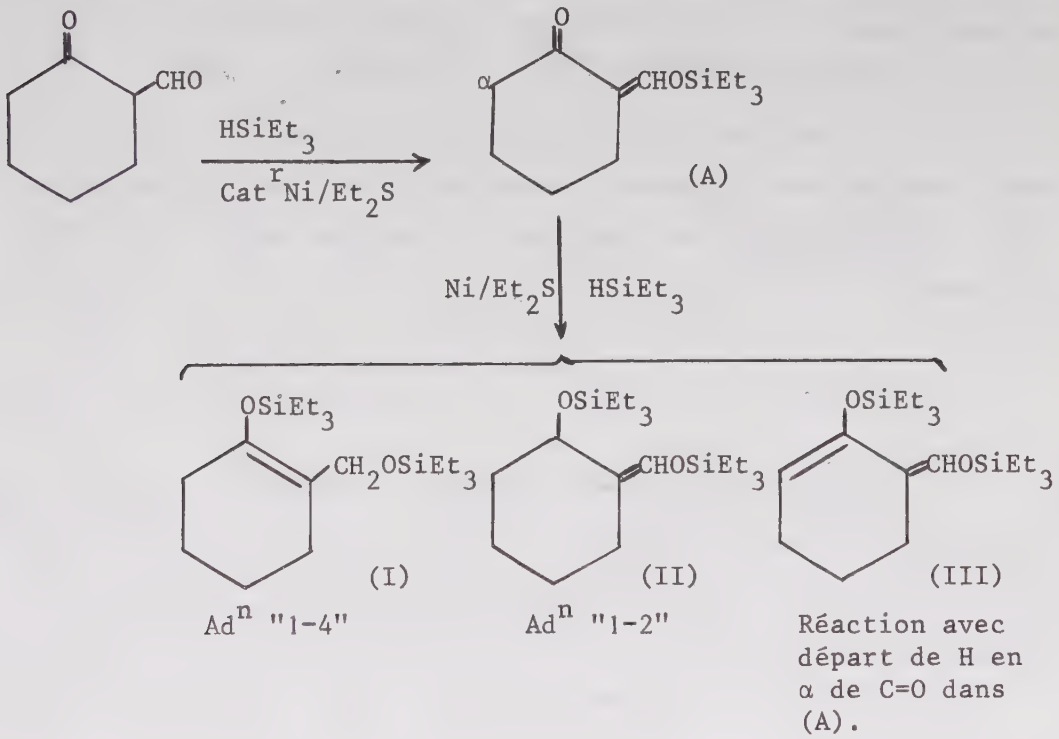
TABLEAU LV

ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR QUELQUES ENOXYSILANES CETONIQUES CONJUGUES, EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/SiH.

Enoxysilane $O^{(1)}=C^{(2)}-C^{(3)}=CH^{(4)}-OSiEt_3$	durée de la réaction (h)	Rendement (%)	Composition(%)	
			dérivé Ad^n "1-4"	dérivé Ad^n "1-2"
 $CH-OSiEt_3$	3	85	86	14
 $CH-OSiEt_3$	3,5	83	78	22
$Me-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-CH=CH-OSiEt_3$	2	77	81	19
$Me_3C-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-CH=CHOSiEt_3$	2,5	81	90	10
$Ph-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-CH=CHOSiEt_3$	2	0	(Polymérisation)	

0,1 mole $HSiEt_3$ + 0,1 mole énoxysilane cétonique + Cat^r Ni/SiH

composition de la fraction lourde (Rdt = 18 %), constituée par des produits de duplication, n'a pas, dans ce cas, été déterminée. La fraction légère (Rdt = 73 %) a été analysée par R.M.N. : elle renferme bien les composés d'addition "1-2" et "1-4" sur le système $-\overset{4}{C}=\overset{3}{C}-\overset{2}{C}=\overset{1}{O}$; mais, en plus, nous observons la présence du dérivé correspondant à un départ de l'atome d'hydrogène du groupe CH_2 situé en α du groupe carbonyle de l'énoxysilane cétonique (A).



Les pourcentages relatifs de ces dérivés (I), (II) et (III) ont pu être déterminés, toujours par R.M.N. :

(I)	:	44 %
(II)	:	10 %
(III)	:	46 %

Le pourcentage relatif de (III) dans la fraction légère est assez important ; la formation, par action de $HSiEt_3$ sur une cétone α éthylénique, d'un tel type d'énoxysilane renfermant un système diénique conjugué, a déjà été signalée par V. MARTEL-SIEGFRIED (38) dans le cas de la pulégone.

B) *Aldéhydes β-esters et β-nitriles* :

La réaction, en présence de catalyseur Ni/Et_2S, de $HSiEt_3$ sur les aldéhydes β cétoniques, qui peuvent conduire aux énoxysilanes cétoniques purs, a pu être appliquée à d'autres aldéhydes β-fonctionnels, β esters ou β nitriles.

La fonction nitrile n'est par réactive vis à vis du triéthylsilane, dans nos conditions expérimentales (reflux du triéthylsilane) ; par contre, $HSiEt_3$ réagit lentement sur la fonction ester, en présence de ce catalyseur Ni/Et_2S (10).

$$R\text{-}COOR' + HSiEt_3 \xrightarrow{Cat^r\ Ni/Et_2S} R\text{-}COOSiEt_3 + R'H$$

Cependant les vitesses relatives de réaction du triéthylsilane sur les fonctions aldéhydes et esters sont très différentes, et, en opérant avec des quantités stoechiométriques de réactifs, nous avons obtenu de façon quasi-quantitative des énoxysilanes β esters.

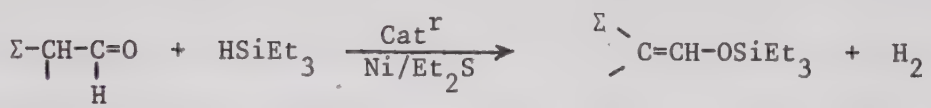
Nous avons mentionné dans le tableau LVI, les résultats obtenus pour quelques aldéhydes de ce type.

C) *Discussion* :

La réaction entre quantités stoechiométriques de triéthylsilane et d'un aldéhyde possédant en β une fonction cétone, ester ou nitrile, réalisée en présence de catalyseur Ni/Et_2S, conduit à la

TABLEAU LVI

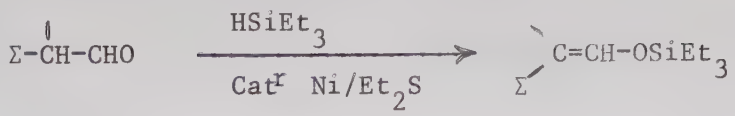
ACTION DE $HSiEt_3$ SUR QUELQUES ALDEHYDES β ESTERS ET β NITRILES EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/Et_2S



Aldéhyde $-\underset{\Sigma}{\underset{\vert}{CH}}-CHO$ (Σ=COOEt,CN)	Durée de la réaction (h)	Dégagement d'hydrogène(ℓ)	Rendement (%)
$C_6H_5-\underset{COOEt}{\underset{\vert}{CH}}-CHO$	1,5	2,2	86
$C_6H_5-\underset{CN}{\underset{\vert}{CH}}-CHO$	3	2,2	92
$NC-\underset{COOEt}{\underset{\vert}{CH}}-CHO$	3	2,3	68

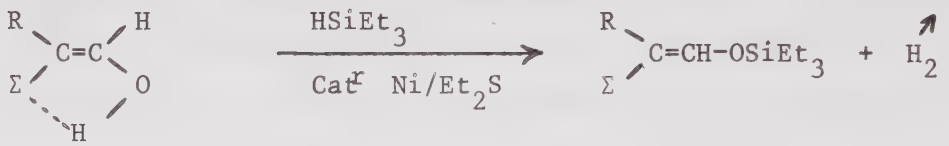
0,1 mole $HSiEt_3$ + 0,1 mole d'aldéhyde + Cat^r Ni/Et_2S (préparé à partir de 1 g de $NiCl_2$).

formation d'un dérivé énoxysilicié fonctionnel :



Contrairement à ce qui avait été constaté pour les aldéhydes aliphatiques, nous n'observons pas, ici, de formation de l'alcoxysilane correspondant.

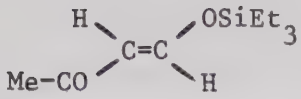
Il est vraisemblable que, dans le cas présent, les aldéhydes fonctionnels, qui sont dans certains cas presque totalement énolisés (138) (139) , réagissent de la même manière que les alcools ; la réaction observée ne serait plus due à une attaque, à la surface du catalyseur, de la fonction carbonyle, mais correspondrait à une substitution de l'atome d'hydrogène de la fonction énol :



avec Σ = -CO-R' , -COOR' ou -CN

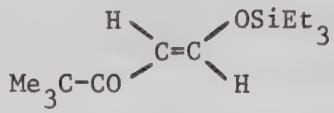
Lorsque R est un atome d'hydrogène, nous avons constaté que l'énoxysilane fonctionnel formé était constitué uniquement de la forme géométrique "trans" ; avec les aldéhydes $Me-CO-CH_2-CHO$ et $Me_3C-CO-CH_2-CHO$, par exemple, qui sont presque totalement sous les formes chélatées :

on devrait obtenir logiquement, les dérivés siliciés de forme "cis", mais expérimentalement, on observe exclusivement les dérivés trans :



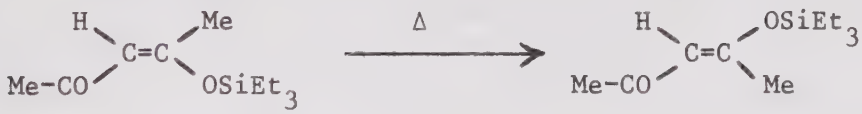
"trans"

et



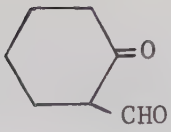
"trans"

Il semble donc que le dérivé de forme "cis", qui doit normalement se former au cours de cette réaction, s'isomérise rapidement ; plusieurs auteurs ont d'ailleurs mentionné des isomérisations de dérivés de ce type. Si D.V.C. AWANG (140) signale ainsi qu'une isomérisation instantanée (quelques secondes) et totale de l'éther d'énol méthylé de l'acétylacétone s'effectue en présence de traces d'acide paratoluènesulfonique, J.J. HOWE et coll.(141) (142) ont de leur côté observé l'isomérisation totale en moins de 2 heures du dérivé silicié correspondant par simple chauffage à 100° :

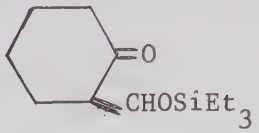


Cette isomérisation thermique devrait,aussi, être nettement favorisée dans le cas des dérivés du type $R-CO-CH=CHOSiEt_3$ que nous obtenons lors de nos réactions, ce qui expliquerait l'isolement, dans ce cas, du seul dérivé de forme "trans".

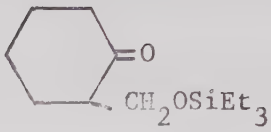
L'utilisation d'un catalyseur Ni/SiH conduit à un résultat légèrement différent de celui observé avec Ni/Et_2S ; elle amène la formation d'une quantité non négligeable d'alcoxysilane fonctionnel à côté de l'énoxysilane considéré, évolution non observée avec le catalyseur Ni/Et_2S. On obtient, ainsi, avec un aldéhyde β cétonique tel que :



, un mélange de :



et



L'alcoxysilane cétonique peut provenir de l'hydrogénation sur le catalyseur, d'une partie de l'énoxysilane fonctionnel formé, par l'hydrogène dégagé lors de la réaction.

L'action d'une seconde molécule de $HSiEt_3$ sur l'énoxysilane cétonique obtenu, a, aussi, été envisagée ; elle conduit, en présence de catalyseurs au nickel, à des évolutions analogues à celles observées pour les dérivés carbonylés α éthyléniques (38) (56). On obtient, lors d'une catalyse par Ni/SiH, les dérivés d'addition "1-2" et "1-4", alors qu'avec Ni/Et_2S, on observe la formation d'une quantité relativement importante de composés de duplication ; les différentes considérations développées, à ce sujet, au chapitre IV s'appliquent à ces nouveaux cas.

PARTIE EXPERIMENTALE

I) ACTION DE $HSiEt_3$ SUR LES ALDEHYDES α CHLORES

Le chloral utilisé lors de ces réactions est un produit commercial, non hydraté, que nous avons, cependant, avant utilisation, distillé sur anhydride phosphorique. Le méthyl-2 chloro-2 propanal, le phényl-2 chloro-2 propanal et le diphénylchloroéthanal ont été synthétisés par action de SO_2Cl_2 sur les aldéhydes aliphatiques correspondants ; cette méthode avait déjà été utilisée pour préparer d'autres aldéhydes α chlorés (95) (96).

1) Chloral :

a) La réaction de 0,1 mole de triéthylsilane sur 0,15 mole de chloral, effectuée, en portant au reflux du triéthylsilane (bain d'huile à 130°C) le mélange des deux réactifs, en présence de catalyseur Ni/SiH, est relativement lente ; la disparition totale, en spectrométrie infrarouge, des bandes d'absorption ν(Si-H) et ν(C=O), n'a lieu qu'après 24 heures de chauffage. Après la fin de la réaction, nous obtenons, par distillation, un seul dérivé, le composé d'addition de $HSiEt_3$ sur le groupe carbonyle $Cl_3C-CH_2-OSiEt_3$ (Rdt : 92 %) :

Eb_{25} = 120°C $\qquad\qquad$ n_D^{20} = 1,4576

b) La réaction réalisée, dans les mêmes conditions, mais avec des quantités équimoléculaires de réactifs, conduit toujours au composé d'addition, mais celui-ci est alors accompagné de 7 % d'un autre dérivé $Cl_2CHCH_2OSiEt_3$, correspondant à la réduction de l'un des atomes d'halogène du composé d'addition.

Le dosage de ces deux constituants, dans le mélange obtenu, a été effectué par spectrométrie R.M.N. : nous donnons ci-dessous, les déplacements chimiques des protons caractéristiques de ces deux dérivés :

$Cl_3C-CH_2-OSiEt_3$: $\delta(\underline{CH}_2-O-Si)$ = 4,14 ppm (singulet)

$Cl_2CH-CH_2-OSiEt_3$: $\delta(\underline{CH}_2-O-Si)$ = 3,93 ppm (doublet, J=6 cps)

$\delta(Cl_2\underline{CH}-)$ = 5,57 ppm (triplet, J=6 cps)

c) Nous avons pu constater que la réduction des trois atomes de chlore de 0,1 mole de $Cl_3C-CH_2-OSiEt_3$ par 0,3 mole de triéthylsilane, en présence de catalyseur Ni/SiH (bain d'huile à 130°C), est, par la suite, rapide : deux heures suffisent, en effet, pour mener la réaction à son terme. Nous avons ainsi obtenu, par distillation, avec un rendement de 73 %, le composé totalement réduit, c'est-à-dire $Et-O-SiEt_3$:

Eb_{760}=154-5 °C $\qquad n_D^{20}$ = 1,4145

Les spectres I.R. et R.M.N. de ce composé sont identiques à ceux de l'éthoxytriéthylsilane synthétisé par une autre voie (21).

2) *Méthyl-2 chloro-2 propanal, phényl-2 chloro-2 propanal, diphénylchloroéthanal* :

A 0,2 mole de triéthylsilane porté au reflux, en présence de catalyseur Ni/SiH (bain d'huile porté à 130°C), on ajoute, goutte à goutte, 0,1 mole d'aldéhyde α chloré. La réaction est très vive, et nous

pouvons constater, par spectrométrie I.R.que la réaction est terminée dès la fin de l'addition de l'aldéhyde {disparition totale de la bande d'absorption ν(Si-H)}.

La réaction effectuée de manière identique, mais en utilisant un catalyseur Ni/Et_2S faiblement "empoisonné" (traitement en présence de 0,1 à 0,3 gramme de sulfure d'éthyle), est légèrement plus lente et demande, après la fin de l'addition, un chauffage supplémentaire du mélange d'une heure environ, pour qu'il y ait cessation du dégagement d'hydrogène.

Nous avons, dans tous les cas, après chaque réaction, distillé le mélange réactionnel, et obtenu du triéthylchlorosilane (Eb_{760} = 145-6°C) d'une part, et un mélange d'alcoxy- et d'énoxytriéthylsilane d'autre part (voir tableau LIII). Le rendement global et les caractéristiques du mélange obtenu, lors des différentes réactions ainsi que le dégagement d'hydrogène observé dans chaque cas, ont été portés dans le tableau LVII.

TABLEAU LVII

ACTION DE $HSiEt_3$ SUR QUELQUES ALDEHYDES α CHLORES EN PRESENCE DE CATALYSEURS AU NICKEL.

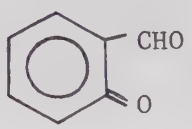
Aldéhyde	Catalyseur	Solvant	Dégagement d'hydrogène(ℓ)	Mélange alcoxy- et énoxysilanes (✱)		
				Rdt(%)	Eb(°C/mmHg)	n_D^{20}
Me \ CCl-CHO / Me	Ni/SiH	néant	0,3	88	81-84/25	1,4223
	Ni/SiH	benzène	1,2	84	82-85/25	1,4286
	Ni/Et_2S	néant	1,9	85	103-5/28	1,4332
Me \ CCl-CHO / Ph	Ni/SiH	néant	0,4	89	113-5/0,8	1,4891
	Ni/Et_2S	néant	1,6	85	118-9/1	1,5038
Ph \ CCl-CHO / Ph	Ni/SiH	néant	0,5	91	157-9/1	1,5421
	Ni/Et_2S	néant	1,9	93	150-3/0,8	1,5524

0,2 mole de $HSiEt_3$ + 0,1 mole d'aldéhyde + catalyseur au nickel préparé à partir 1g $NiCl_2$

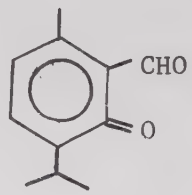
(✱) Pour la composition du mélange alcoxy-énoxysilane voir le tableau LI.

II) ACTION DE $HSiEt_3$ SUR LES ALDEHYDES β FONCTIONNELS (CETONE, ESTER OU NITRILE)

Les aldéhydes β cétoniques utilisés, ont, en général, été obtenus par action du formiate d'éthyle sur la cétone correspondante, en présence d'une quantité stoechiométrique de sodium ou d'éthanolate de sodium ; nous avons, ainsi, préparé les composés suivants :



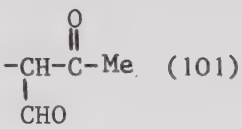
(97)



(98)

$Me-C(=O)-CH_2CHO$ (99)

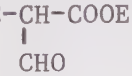
$Me_3C-C(=O)-CH_2CHO$ (100)



(101)

De même, l'α formyl α phénylacétonitrile (102) et l'α formyl α phénylacétate d'éthyle ont été préparés par action du formiate d'éthyle, en présence d'éthanolate de sodium, respectivement sur le phénylacétonitrile et le phénylacétate d'éthyle.

Le composé a été obtenu selon la méthode de CLAISEN (103) par saponification de l'éthoxyméthylèneacétylacétone, elle-même préparée par action de l'orthoformiate d'éthyle sur l'acétylacétone, en présence d'anhydride acétique.

La même méthode nous a permis de synthétiser le composé aldéhydique :  (104).

1) *Réactions entre quantités équimolaires de réactifs* :

Les protocoles expérimentaux relatifs aux réactions de 0,1 mole de $HSiEt_3$ sur 0,1 mole d'aldéhyde β cétone, β ester , β nitrile, en présence de catalyseurs au nickel, sont identiques à ceux déjà décrits dans le cas des réactions sur les aldéhydes aliphatiques (chapitre II, p. 102). Des résultats concernant ces réactions ont été mentionnés, précédemment, dans les tableaux LIV et LVII.

La pureté des différents énoxysilanes formés n'a pu être contrôlée par CPV, ceux-ci se décomposant lors du passage sur les diverses colonnes essayées, dans les conditions opératoires ; nous devons cependant signaler que nous n'avons pas observé, dans le spectre R.M.N. de signaux indiquant la présence de composés étrangers.

Les caractéristiques des énoxysilanes fonctionnels obtenus purs, après distillation lors de la réaction conduite en présence de Ni/Et_2S, ont été reportées dans les tableaux LVIII et LIX.

Les réactions de $HSiEt_3$ sur les aldéhydes β cétoniques, catalysées par Ni/SiH, conduisent à des mélanges (d'alcoxy- et énoxytriéthylsilanes cétoniques) que nous avons isolés par distillation ; nous avons reporté dans le tableau LX, les résultats concernant ces réactions.

2) *Action d'une seconde molécule de triéthylsilane sur les énoxysilanes cétoniques obtenus précédemment.*

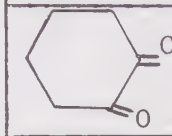
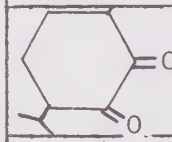
Les modes opératoires concernant l'action, en présence de catalyseur au nickel, d'une seconde molécule de $HSiEt_3$ sur les énoxytriéthylsilanes cétoniques obtenus précédemment, sont analogues à ceux décrits dans le chapitre IV (p. 202 et 203), lors de l'étude de la réaction de $HSiEt_3$ sur les aldéhydes α éthyléniques.

a) CATALYSEUR Ni/SiH

Après la fin de la réaction, nous avons isolé, lors de

TABLEAU LVIII

CARACTERISTIQUES DES ENOXYSILANES OBTENUS PAR ACTION DE $HSiEt_3$ SUR DES ALDEHYDES β CETONIQUES EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/Et_2S

Enoxysilane	Eb (°C/mmHg)	n_D^{20}	I.R. (cm^{-1})			R.M.N. (ppm)		
			ν_a (C-O)	ν (C=C)	ν (C=O)	δ(C=C<u>H</u>-O)	δ(CO-C<u>H</u>$_3$)	δ(C<u>H</u>=C-O)
	125/1	1,4893	1201	1590	1681	7,33(t, J=2 cps)	-	-
	145/1	1,4837	1210	1589	1678	7,28(s)	-	-
$Me-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH=CHOSiEt_3$	133/25	1,4635	1197	1602	1659 1691	7,48(d, J=12cps)	2,05(s)	5,62(d, J=12cps)
$(Me)_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH=CHOSiEt_3$	111/2	1,4628	1216	1599	1682	7,47(d, J=11,5cps)	-	5,98(d, J=11,5cps)
$Me\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{Ph}{C}=CHOSiEt_3$	141/0,6	1,5203	1232	1585 1612	1667	7,60(s)	2,06(s)	-
$(Me\overset{O}{\overset{\|}{C}}-)_2=CHOSiEt_3$	144/1	1,4887		1578	1681	7,67(s)	2,21(s) 2,33(s)	-

* R.M.N. déplacement chimique δ en ppm
- couplage J en cycles par seconde (cps)
(s) = singulet (d) : doublet (t) : triplet

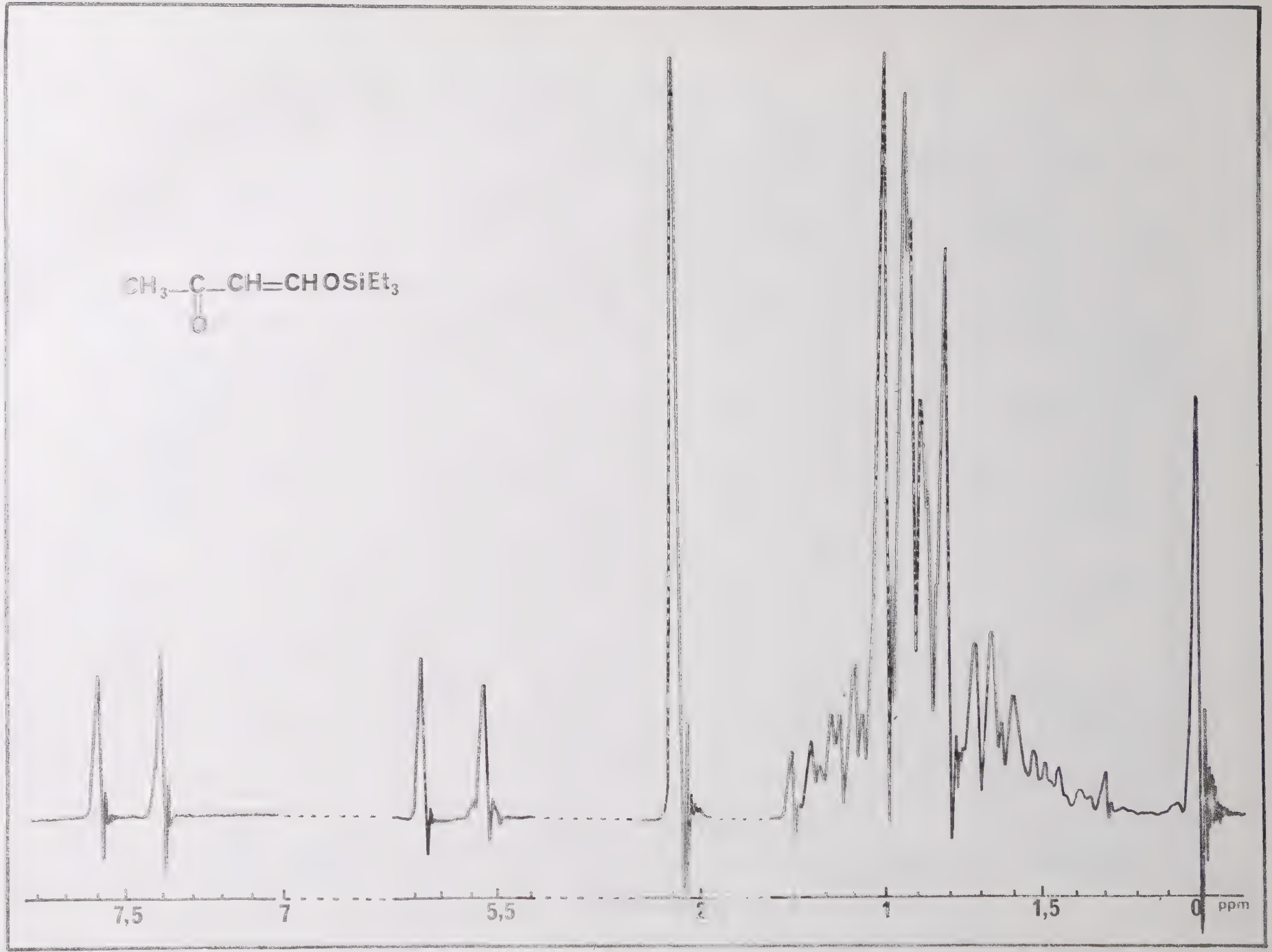

CH3—C—CH=CHOSiEt3
O
7,5
7
5,5
2
1
1,5
0
ppm

TABLEAU LIX

CARACTERISTIQUES DES ENOXYSILANES OBTENUS PAR ACTION DE $HSiEt_3$ SUR DES ALDEHYDES β ESTER ET β-NITRILE EN PRESENCE DE Ni/Et_2S.

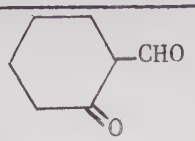
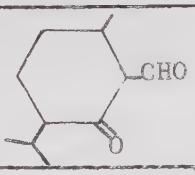
Enoxysilane	Eb (°C/mm Hg)	n_D^{20}	I.R. (cm^{-1})			R.M.N.* (ppm)		
			ν(C=C)	ν(C=O)	ν(C=N)	Isomère	δ(C=C<u>H</u>-O)	δ(COOC<u>H</u>$_2$)
Ph-C(COOEt)=CH-OSiEt$_3$	138/0,3	1,5095	1621	1709	-	A	6,80(s)	4,17(q,J=7cps)
						B	7,68(s)	4,12(q,J=7cps)
Ph-C(CN)=CH-OSiEt$_3$	154/0,8	1,5311	1616	-	2214	A	7,68(s)	-
						B	7,52(s)	-
NC-C(COOEt)=CH-OSiEt$_3$	140/1	1,4624	1610	1727	2232	A	7,93(s)	4,38(q,J=7cps)
						B	8,02(s)	4,23(q,J=7cps)

* R.M.N. : déplacements chimiques δ en ppm ; couplage J en cycles par seconde.

(s) : singulet (q) : quadruplet

TABLEAU LX

ACTION DE $HSiEt_3$ SUR DES ALDEHYDES β CETONIQUES EN PRESENCE DE Ni/SiH

Aldéhyde	Mélange de (I) et (II) obtenu					dégagement d'hydrogène
	Rdt (%)	Eb	n_D^{20}	Composition (%) (I)	(II)	(ℓ)
	88	120-4/1	1,4782	38	62	1,3
	92	136-9/0,7	1,4709	39	61	1,3

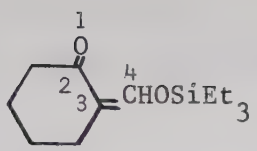
0,1 mole $HSiEt_3$ + 0,1 mole aldéhyde + Cat^r Ni/SiH (à partir 1g $NiCl_2$)

(I) : Alcoxysilane cétonique (II) : Enoxysilane cétonique

---

la catalyse par Ni/SiH, une seule fraction importante (voir tableau LV p. 236) constituée par un mélange des produits d'addition "1-2" et "1-4" sur la cétone α-éthylénique $-\overset{(2)}{C}-\overset{(3)}{C}=\overset{(4)}{C}-OSiEt_3$ (1)O.

Nous donnons, ci-après, pour les réactions de $HSiEt_3$ sur différents énoxysilanes cétoniques, les caractéristiques du mélange obtenu, ainsi que sa composition déterminée par R.M.N. :

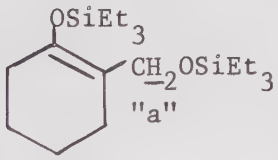
α) -  :

Nous avons obtenu avec un rendement de 85 % une fraction ayant pour caractéristiques :

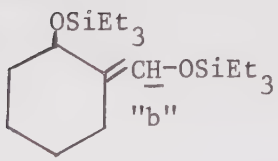
Eb_2 = 162-165°C $\qquad\qquad$ n_D^{20} = 1,4708

Dans le spectre I.R.de celle-ci, nous observons vers 1680 cm^{-1} une bande intense correspondant à la présence, dans la fraction, d'un composé possédant le groupe $-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-OSiEt_3$.

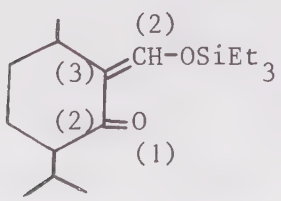
Cette fraction se révèle constituée par les dérivés d'addition "1-2" et "1-4", dont nous avons déterminé les proportions relatives par R.M.N. {dosage effectué en considérant les protons "a" et "b" des deux dérivés ; δHa = 4,16 ppm (singulet) δHb = 6,20 ppm (singulet)}



"a" $\qquad$ Ad^n "1-4" : 86 %



"b" $\qquad$ Ad^n "1-2" : 14 %

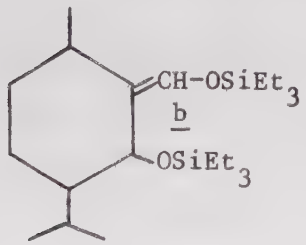
β) - 

Nous avons obtenu (Rdt : 83 %) une fraction ayant les caractéristiques ci-après :

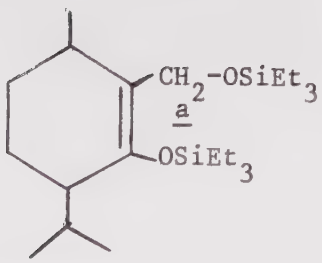
$Eb_{1,5}$ = 174-176°C $\qquad$ n_D^{20} = 1,4704

IR : bande intense ν(C=C) située vers 1665 cm^{-1}

La détermination des pourcentages relatifs des dérivés d'addition "1-2" et "1-4" constituant cette fraction a été effectuée par R.M.N., en considérant les protons "a" et "b" des deux dérivés :

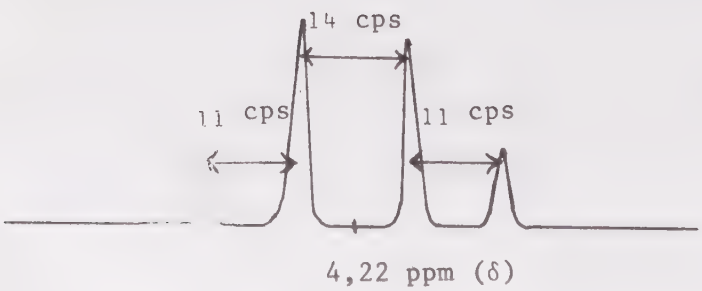


Ad^n "1-2" : 22 % $\qquad$ δHb = 6,46 ppm (singulet)



Ad^n "1-4" : 78 %

Les deux protons Ha ne sont pas ici magnétiquement équivalents et, en R.M.N., nous observons pour ceux-ci un spectre AB (4 pics centrés à 4,22 ppm).



(2)(3) (4)

γ) - Me - C - CH= CH-OSiEt$_3$:

(1)

La fraction correspondant au mélange des produits d'addition "1-2" et "1-4" a été obtenue avec un rendement de 77 % ; elle a les caractéristiques suivantes :

$Eb_{0,8}$ = 120-3 °C $\qquad$ n_D^{20} = 1,4519

Dans son spectre I.R, elle possède une bande intense ν(C=C) située vers 1670 cm^{-1}.

Nous donnons, ci-dessous, les caractéristiques R.M.N. des dérivés d'addition formés :

c b a

Me -CH-CH=CH-OSiEt$_3$ $\qquad$ Ad^n "1-2" $\qquad$ δHa=6,30 ppm(doublet de doublet)

OSiEt$_3$ $\qquad$ δHb=4,92 ppm(doublet de doublet)

(I) $\qquad$ δHc=4,02 ppm(multiplet)

J_{HaHb}=12 cps $\quad$ J_{HbHc}=7,5 cps

J_{HaHc}=0,75 cps

f e d

Me -C=CH-CH$_2$-OSiEt$_3$ $\qquad$ Ad^n "1-4" $\qquad$ δHf=1,71 ppm(triplet,J=1 cps)

OSiEt$_3$ $\qquad$ Les protons "d" et "e" forment

(II) $\qquad$ un spectre A_2B situé entre

3,9 et 4,9 ppm

Les pourcentages respectifs des deux composés d'addition (I) et (II) ont été déterminés, par R.M.N. en intégrant les signaux correspondant aux protons "a" et "f" de ces deux composés :

(I) : 19 %

(II) : 81 %

δ) - $Me_3C-\overset{(1)}{\underset{\underset{O}{\|}}{C}}-\overset{(2)}{CH}=\overset{(3)}{CH}-\overset{(4)}{OSiEt_3}$:

Le mélange des produits d'addition obtenus (Rdt : 81 %) a les caractéristiques suivantes :

$Eb_{0,4}$ = 134-7 °C $\qquad\qquad$ n_D^{20} = 1,4576

Ici, encore, le spectre I.R. présente vers 1660 cm^{-1} une forte bande d'absorption ν(C=C-OSi).

Les dérivés d'addition formés ont les caractéristiques R.M.N. suivantes :

$Me_3C-\overset{\overset{OSiEt_3}{|}}{\underset{c}{C}}H-\underset{b}{CH}=\underset{a}{CH}-OSiEt_3$ (A) $\qquad$ Ad^n "1-2"

Ha=6,24 ppm(doublet de doublet)
Hb=4,94 ppm(quadruplet)
Hc=4,22 ppm(doublet de doublet)
J_{HaHb}=12 cps $\quad$ J_{HbHc}=9 cps
J_{HaHc}=0,5 cps

$Me_3C-\overset{\overset{OSiEt_3}{|}}{\underset{e}{C}}=\underset{d}{CH}-CH_2-OSiEt_3$ (B) $\qquad$ Ad^n "1-4"

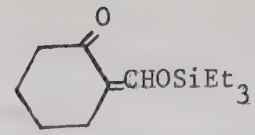
Hd=4,10 ppm(doublet)
He=4,65 ppm(triplet)
J_{HdHe} = 6 cps

Les pourcentages relatifs des deux composés (A) et (B) dans le mélange obtenu, ont été déterminés par intégration des signaux correspondant aux protons "a" et "e" ; nous avons obtenu :

(A) : 10 %

(B) : 90 %

b) CATALYSEUR Ni/Et_2S



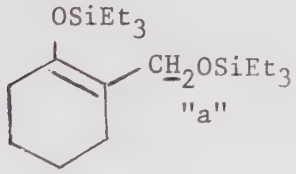
Seule la réaction de $HSiEt_3$ sur a été réalisée avec le catalyseur"Ni/Et_2S". Les produits de duplication constituant la fraction lourde (Rdt : 18 %) n'ont pas pu être analysés compte tenu de leurs masses moléculaires élevées.

La fraction légère obtenue avec un rendement de 73 % a pour caractéristiques :

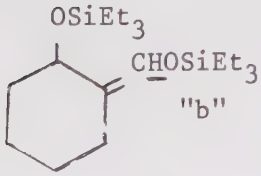
Eb_1 = 158-166°C $\qquad n_D^{20}$ = 1,4721

Sur le spectre I.R.de cette fraction, en plus de la bande vers 1680 cm^{-1} déjà observée pour la fraction unique obtenue lors de la réaction effectuée en présence du catalyseur "Ni/SiH", apparaissent dans la même région deux nouvelles bandes intenses à 1650 et 1615 cm^{-1}.

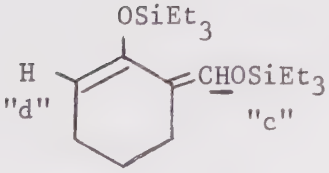
Cette fraction se révèle constituée par un mélange de trois dérivés que nous avons pu doser par R.M.N.



"a" — Ad^n "1-4" — (δH_a=4,16 ppm-singulet) — 44 %



"b" — Ad^n "1-2" — (δH_b=6,20 ppm-singulet) — 10 %



"d" — "c" — Départ d'un H en α — (δH_c=6,64 ppm-singulet) — (δH_d=4,74 ppm-triplet J=4 cps) — 46 %

C H A P I T R E V I

ISOMERISATION D'ALLYLOXYSILANES EN ENOXYSILANES SUR CATALYSEURS METALLIQUES

Lorsque nous avons étudié l'action du triéthylsilane sur les aldéhydes α éthyléniques (Chapitre IV), nous avons constaté la formation des produits d'addition "1-2" et "1-4". Nous avons été amenés à nous demander si le dérivé d'addition "1-4" ne provenait pas d'une isomérisation du composé d'addition de $HSiEt_3$ sur le groupement carbonyle.

Nous avons pu constater que, dans les conditions expérimentales où nous opérons (température et durée), aucune isomérisation n'intervient lorsque le catalyseur utilisé est le platine (catalyseur au Pt obtenu par réduction de H_2PtCl_6 par $HSiEt_3$) ; il en est de même avec le catalyseur Ni/Et_2S ; une très faible transposition se manifeste en présence de palladium (Pd/C à 10 %) ou du catalyseur Ni/SiH. Nous allons voir, par contre, qu'en choisissant d'autres conditions, on peut obtenir des taux d'isomérisation élevés.

I - *ISOMERISATION DE L'ALLYLOXYTRIETHYLSILANE SUR CATALYSEUR Ni/SiH*

Nous avons tout d'abord observé que l'isomérisation de 0,1 mole d'allyloxytriéthylsilane en propénoxytriéthylsilane, sur le catalyseur Ni/SiH (préparé à partir de 1 g de $NiCl_2$), au reflux du benzène, n'atteint pas 5 % au bout de deux heures (conditions employées généralement (voir p. 203) lors de l'action de $HSiEt_3$ sur les aldéhydes α éthyléniques). Mais après 36 heures de chauffage, le taux de propénoxytriéthylsilane dans le mélange atteint alors 84 %, le complément étant constitué par 10 % d'allyloxytriéthylsilane non isomérisé et 6 % de propoxytriéthylsilane ; après 50 heures, seulement 5 % environ d'allyloxytriéthylsilane sont encore présents dans le milieu, toutefois le pourcentage de propoxytriéthylsilane atteint 9 %.

$$CH_2=CH-CH_2-O-SiEt_3 \xrightarrow{Cat^r\ \ Ni/SiH} \begin{cases} Me-CH=CH-O-SiEt_3 \\ Pr-O-SiEt_3 \end{cases}$$

Par ailleurs, si la température du milieu est portée à 250°C, la

transposition est totale au bout de 36 heures environ, et la formation du dérivé saturé, le propoxytriéthylsilane, est faible (de 3 à 5 %).

II - ISOMERISATION DE DERIVES DE TYPE ALLYLOXYSILANE SUR PALLADIUM

1°) ALLYLOXYTRIETHYLSILANE :

L'isomérisation de l'allyloxytriéthylsilane sur le charbon palladié à 10 % est relativement lente à la température de 130°C (67 % d'isomérisation au bout de 48 heures, 76 % au bout de 60 heures) ; mais à 200°C, celle-ci est totale après 12 heures de chauffage. L'analyse par R.M.N. nous a permis de constater que le propénoxytriéthylsilane formé était constitué par un mélange des deux isomères géométriques "cis" et "trans". La composition du mélange obtenu a été déterminée par C.P.V. (colonnes Carbowax 20 M à 20 % sur Chromosorb) :

- Propoxytriéthylsilane : 4 %
- Propénoxytriéthylsilane : 96 % - cis/trans = 70/30

Nous devons signaler qu'un mélange en quantités égales des deux formes isomères "cis" et "trans" du propénoxytriéthylsilane, placé, dans les mêmes conditions expérimentales, conduit au même résultat que précédemment, c'est-à-dire au mélange constitué par 70 % de forme "cis" et 30 % de forme "trans".

2°) AUTRES ALLYLOXYSILANES : $CH_2=CH-CH-OSi\Sigma_x\Sigma'_{3-x}$ (Σ, Σ' = R ou Ph-).

Nous avons, par cette méthode, réussi à isomériser en dérivés énoxysiliciés correspondants, sur Pd/C à 10 % de Pd les allyloxysilanes où l'on a pour $Si\Sigma_x\Sigma'_{3-x}$: $SiPh_3$, $SiMePh_2$, $SiMe_2Ph$, $SiMeEt_2$, $SiMePr_2$, $SiMe(iPr)_2$.

Par contre, pour les tripropyl- et tributylallyloxysilane, nous n'avons pas observé de transposition, même en opérant à température plus élevée (260-280°C).

Nous constatons, lorsque l'isomérisation s'effectue, qu'ici encore l'énoxysilane obtenu a essentiellement la forme "cis".

TABLEAU LXI

ISOMERISATION SUR Pd/C (à 10 % de Pd) DES COMPOSES $CH_2=CH-CH_2-O-Si\Sigma_x\Sigma'_{3-x}$

$-Si\Sigma_x\Sigma'_{3-x}$	Durée de contact ✱	Température du milieu	Alcoxysilane (%)	Enoxysilane	
				(%)	Cis/Trans
$-SiEt_3$	12 h	200°C	4	96	70/30
$-SiEt_2Me$	3 jours	210°C	1	99	69/31
$-SiMe(Pr)_2$	36 h	230°C	3	97	71/29
$-SiMe(iPr)_2$	48 h	230°C	2	98	70/30
$-SiMe_2Ph$	16 h	205°C	2	98	71/29
$-SiMePh_2$	12 h	235°C	1	99	68/32
$-SiPh_3$	48 h	210°C	5	95	67/33
$-SiPr_3$	5 jours	260°C	-	néant	-
$-SiBu_3$	4 jours	270°C	-	néant	-

✱ durée nécessaire pour une isomérisation totale du dérivé allyloxysilicié en énoxysilane (lorsqu'elle est réalisable).

Nous avons mentionné dans le tableau LXI la durée, la température du milieu, les pourcentages relatifs des énoxy- et alcoxysilanes obtenus, ainsi que les proportions des deux formes géométriques "cis" et "trans" de l'énoxysilane, pour les diverses réactions d'isomérisation d'allyloxysilanes de ce type.

3°) POLYALLYLOXYSILANES : $(CH_2=CH-CH_2-O-)_n SiR_{4-n}$

Certains composés polyallyloxysiliciés de ce type ont pu être isomérisés, dans des conditions expérimentales identiques. La migration de la double liaison ainsi est totale après 24 heures à 250°C, au contact du catalyseur au palladium, pour les composés suivants : $(CH_2=CH-CH_2-O-)_2SiMePh$ et $(CH_2=CH-CH_2-O-)_2SiPh_2$. Chaque molécule de ces dérivés possède deux motifs "allyloxysilane". Lors de leur isomérisation, il y a formation d'un faible pourcentage de motifs "alcoxysilane" par hydrogénation de doubles liaisons éthyléniques ; dans le tableau LXII, nous indiquons les pourcentages relatifs des motifs "alcoxysilane", et "énoxysilane", ainsi que la répartition cis/trans pour le motif "énoxysilane" ; ces données correspondent aux valeurs globales trouvées par R.M.N. et ne préjugent pas de la répartition des motifs dans les différentes molécules possibles.

TABLEAU LXII

Avant Isomérisation	Après Isomérisation ¤		
Composés à isomériser	motifs "alcoxysilane" (%)	motifs "énoxysilane"	
		(%)	cis / trans
$(allyl-O-)_2SiMePh$	2	98	70/30
$(allyl-O-)_2SiPh_2$	3	97	66/34

¤ Le dosage de ces motifs a été réalisé par R.M.N.

Par C.P.V. (colonnes carbowax 20 M à 25 % sur chromosorb), il nous a été possible de préciser la nature de certains des produits formés et d'estimer leurs pourcentages relatifs ; ainsi, dans le cas de l'isomérisation de $(CH_2=CH-CH_2-O-)_2SiMePh$, si nous ne tenons pas compte des 2 % de motifs saturés repérés par R.M.N., mais non séparables par C.P.V., nous obtenons, à peu près, les pourcentages suivants =

$(Me-CH=CH-O-)_2SiMePh$	Cis-Cis	46 %
	Cis-Trans	42 %
	Trans-Trans :	8 %

Dans le cas de $(CH_2=CH-CH_2-O-)_3SiMe$, il y a isomérisation progressive, observable par spectrométrie infrarouge, quand on chauffe à 230°C, mais à cette réaction se superpose une polymérisation qui empêche d'isoler le produit totalement isomérisé.

4°) -AUTRES DERIVES DE TYPE $R'-\overset{R''R'''}{\underset{|\ \ |}{C}}=C-CH_2-O-Si\Sigma_3$

L'isomérisation prototropique de divers dérivés de ce type a permis d'obtenir les énoxysilanes correspondants :

$$R'R''CH-\underset{\underset{R''}{|}}{C}=CH-O-Si\Sigma_3$$

Nous avons reporté dans le tableau LXIII les résultats observés pour quelques dérivés de ce type. Nous devons signaler que, dans le cas du phényl-1 triéthylsiloxy-3 propène-1, nous n'observons pas trace d'isomérisation après 18 heures à 230°C.

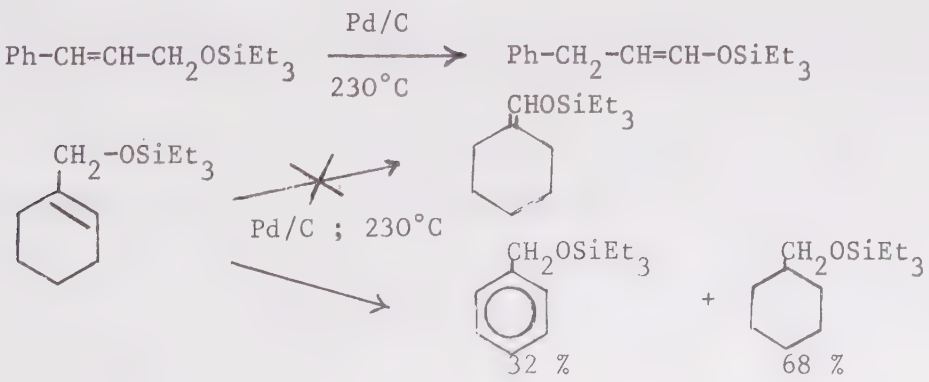
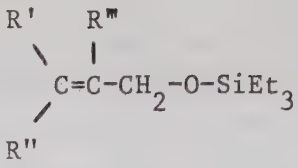
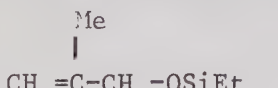
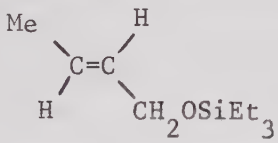
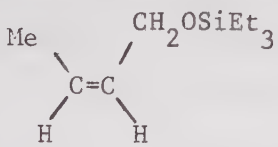
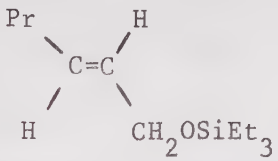
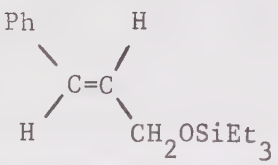
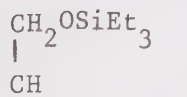
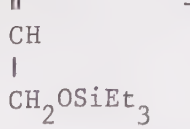


TABLEAU LXIII

ISOMERISATION SUR Pd/C à 10 % DES COMPOSES : 

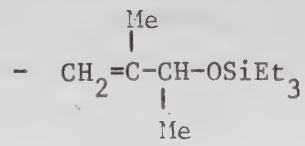
Composé :	Durée de contact ✱	Température du milieu	Alcoxysilane (%)	Enoxysilane (%)	Enoxysilane Cis/Trans
	12 h	200°C	3	97	-
	16 h	230°C	3	97	71/29
	24 h	260°C	5	95	67/33
	20 h	230°C	4	96	72/28
	18 h	230°C	-	néant	-
 Cis	12 h	220°C	5	95	60/40
 Trans	12 h	220°C	4	96	60/40

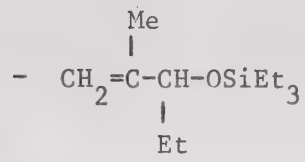
✱ Quantité de composé silicié à isomériser : 0,1 mole.
Quantité de catalyseur employé : 0,05 g de Pd/C à 10 %.

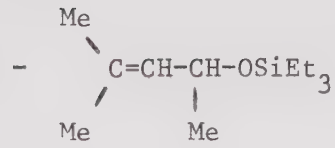
Le chauffage du cyclohexène-1 yl(triéthylsiloxy)méthane, durant 72 h, sur palladium, dans les mêmes conditions expérimentales, ne conduit pas à l'énoxysilane, mais à un mélange de deux dérivés, le benzyloxytriéthylsilane et le cyclohexyl(triéthylsiloxy)méthane, avec les pourcentages relatifs de 32 et 68 %.

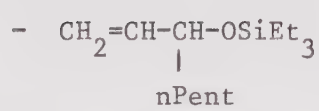
5°) *DERIVES ALLYLOXYSILICIES DE TYPE* : $\diagdown C=\overset{R}{C}-CH-OSiE_3$

Nous avons synthétisé, en vue de les isomériser, quelques dérivés de ce type :





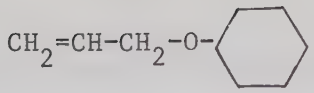




Mais,ici, nous n'avons pas observé de migration de la double liaison, même après un long contact avec le catalyseur à une température de 250°C environ.

III - ESSAI D'ISOMERISATION D'ETHERS ALLYLIQUES NON SILICIES SUR PALLADIUM

Nous avons tenté d'étendre cette isomérisation prototropique aux éthers allyliques purement organiques tels que :

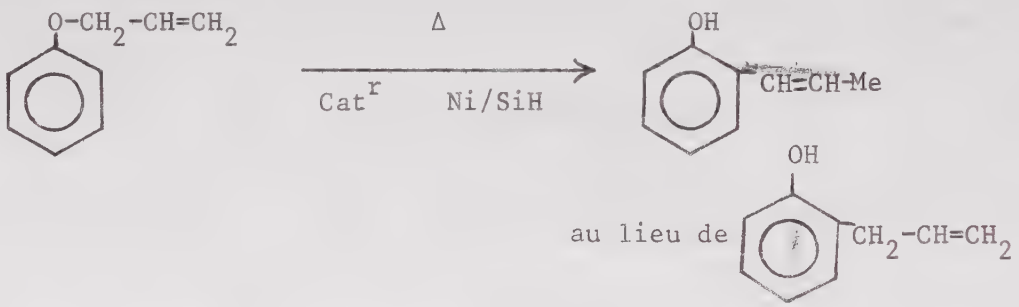


$CH_2=CH-CH_2-O-CH_2-Ph$

$CH_2=CH-CH_2-O-Ph$

Mais,ici, nous n'avons pas constaté pour les deux premiers dérivés d'évolution des composés allyliques mis au contact du catalyseur (Pd/C à 10 %) à une température de 220°C.

Cependant, dans le cas de l'allylphényl éther, nous observons une transposition qui rappelle celle de CLAISEN,classique à cette température, sans catalyseur , avec les dérivés du genre $Ar-O-CH_2-CH=CH_2$, mais accompagnée d'une migration de la double liaison.



IV - ISOMERISATION DE DIVERS COMPOSES ALLYLOSILICIES EN PRESENCE D'AUTRES CATALYSEURS

Plusieurs catalyseurs ont été substitués à Ni/SiH et Pd/C pour tenter d'effectuer l'isomérisation des composés allyloxysiliciés.

Nous avons, ainsi, constaté que les catalyseurs au nickel préparés par traitement de $NiCl_2$ par $HSiEt_3$ en présence de dérivés soufrés, ne permettent pas ce type de réaction. Les catalyseurs au platine (soit préparéspar réduction de H_2PtCl_6 au moyen de $HSiEt_3$, soit Pt/C à 5 %) sont de très mauvais catalyseurs d'isomérisation : après 24 heures à 200°C, le taux d'énoxysilane dans le mélange ne dépasse par 5 % (R.M.N.).

L'utilisation de $Pd(OH)_2/C$ à 10 % permet ces transpositions mais, pour que la réaction soit totale, il faut prolonger nettement le temps de chauffage. Ainsi, l'isomérisation de l'allyloxytriéthylsilane en énoxysilane qui, à 200°C, se fait en 12 heures avec Pd/C à 10 %, dure 3 jours avec $Pd(OH)_2/C$ à 10 % ; les pourcentages des isomères "cis" et "trans" de l'énoxysilane obtenu

avec $Pd(OH)_2/C$, sont identiques (Cis/Trans = 70/30) à ceux observés dans le cas de Pd/C.

L'emploi d'un catalyseur au palladium permettant de travailler en milieu homogène, $PdCl_2(Ph_3P)$ (105),n'a pas, ici, donné de résultats positifs.

Nous devons signaler que, de façon analogue à ce qui a déjà été réalisé en série organique (106) (107) (108) (109), nous avons envisagé l'étude du comportement des allyloxysilanes en présence de base (tBuOK : 5 % en mole par rapport à la quantité d'allyloxysilane) dans un solvant polaire aprotique tel que l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO), mais nous n'avons pas, dans ce cas, observé d'isomérisation.

V - CONCLUSION

La transposition de l'allyloxysilane en propénoxysilane s'effectue avec une vitesse appréciable sur des catalyseurs tels que Ni/SiH et surtout le charbon palladié, à des températures supérieures à 200°C.

Le résultat peut s'expliquer par un double équilibrage réalisé sur catalyseur métallique, les dérivés obtenus étant thermodynamiquement les plus stables.

Dans le cas des allyloxysilanes primaires que nous avons étudiés et qui seuls donnent lieu à une transposition, dans les conditions où nous avons opéré, l'équilibre "allyloxysilane-énoxysilane" est déplacé pratiquement totalement vers la formation de ce dernier dérivé.

Lorsque la configuration de l'allyloxysilane est telle que la détermination des pourcentages d'isomères "cis" et "trans" puisse se faire facilement, nous avons observé la formation préférentielle de l'isomère "cis" (cis/trans variant de 60/40 à 70/30 selon les cas) ; ces pourcentages correspondent assez bien à ceux obtenus lorsque nous avons réalisé l'équilibrage des deux isomères géométriques en présence soit d'un catalyseur métallique (nickel ou palladium) soit d'acide para toluène sulfonique (voir chapitre II p. 96), ce qui nous avait permis effectivement de constater que le dérivé de forme "cis" était le plus stable thermodynamiquement.

PARTIE EXPERIMENTALE

SYNTHESE DES DERIVES ALLYLOXYSILICIES :

Les différents dérivés allyloxysiliciés ont été préparés soit selon la méthode de DOLGOV, KHARITONOV et VORONKOV (21) soit selon celle de SAUER(22). Nous donnons dans les tableaux LIV, LXV et LXVI, leurs caractéristiques physico-chimiques.

ISOMERISATION : MODE OPERATOIRE ET RESULTATS :

Le dérivé à isomériser (0,1 mole) est placé au contact d'une faible quantité de catalyseur (environ 0,5 g pour Ni/SiH et 0,05 g pour Pd/C à 10 %), en atmosphère d'argon, dans un ballon porté à température désirée par un bain d'huile. La migration de la double liaison éthylénique est suivie par spectrométrie infrarouge et R.M.N.

En infrarouge la vibration correspondant à ν(C-O) du dérivé allylique absorbe vers 1070-1100 cm^{-1}, celle du dérivé vinylique vers 1150-1170 cm^{-1}; d'autre part la bande ν(C=C) du dérivé allylique se situant vers 1650-1670 cm^{-1} et de faible intensité cède la place, dans la même région, à une bande ν(C=C) vinylique de forte intensité.

En R.M.N., nous observons la disparition du multiplet centré vers 4-4,2 ppm, correspondant aux protons allyliques placés sur l'atome de carbone porteur du groupe -OSi≡, et l'apparition de multiplets vers 6-6,5 ppm correspondant au proton vinylique situé sur l'atome de carbone porteur du groupe triéthylsiloxylé.

Les résultats concernant ces isomérisations ont été mentionnés plus haut dans les tableaux LXI à LXIII (p.263 et 269), les caractéristiques physico-chimiques des énoxysilanes obtenus ont été portées dans les tableaux LXVII et LXVIII.

TABLEAU LXIV

CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES ALLYLOXYSILANES :

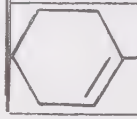
$CH_2=CH-CH_2-OSi\Sigma_x\Sigma'_{3-x}$

Composé	Eb (°C/mm Hg) ou F	n_D^{20}	I.R. (cm^{-1})		R.M.N.[¤] (ppm)
			ν(C=C)	ν(C-O)	($SiOCH_2$)
Allyl-$OSiEt_3$	75/28	1,4286	1644	1084	4,13 (m)
Allyl-$OSiEt_2Me$	58/25	1,4192	1646	1086	4,11 (m)
Allyl-$OSiPr_2Me$	88/28	1,4295	1647	1088	4,13 (m)
Allyl-$OSiiPr_2Me$	82/25	1,4318	1647	1091	4,16 (m)
Allyl-$OSiMe_2Ph$	110/25	1,4931	1645	1078	4,09 (m)
Allyl-$OSiMePh_2$	134/1	1,5511	1645	1075	4,18 (m)
Allyl-$OSiPh_3$	F=79°C	-	1643	1078	4,30 (m)
Allyl-$OSiPr_3$	113/26	1,4348	1647	1089	4,11 (m)
Allyl-$OSiBu_3$	104/1	1,4414	1645	1079	4,11 (m)

[¤] déplacements chimiques exprimés en ppm. (m) : multiplet

TABLEAU LXV

CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES ALLYLOXYSILANES DE TYPE : $R'''-\underset{}{\overset{R''}{C}}=\overset{R'}{C}-CH_2-OSiEt_3$

Composé	Eb (°C/mm Hg)	n_D^{20}	I.R. (cm^{-1})		R.M.N.(*) : déplacements chimiques (ppm)			
			ν(C=C)	ν(C-O)	δ(SiOC$\underline{H}_2$)	δ(C$\underline{H}$=C)	δ(C=C$\underline{H}_2$)	δ(C=C-C$\underline{H}_2$R)
$CH_2=\underset{Me}{C}-CH_2OSiEt_3$	92/28	1,4326	1656	1085	4,01(pic large)	-	4,77-4,96 (pics larges)	1,70 (pic large)
MeCH=CH-CH_2OSiEt_3 trans	96/26	1,4352	1674	1092	4,03(m)	5,52(m)	-	1,67(m)
PrCH=CH-CH_2OSiEt_3 trans	69/0,5	1,4402	1673	1064	4,03(m)	5,54(m)	-	2,02(m)
PhCH=CH-CH_2OSiEt_3 trans	144/4	1,5131	1655	1069	4,22(d,d) J_1=4,5 J_2=1	6,15(d,t)$^+$ 6,58(d,t)$^\circ$	-	-
$\underset{OSiEt_3}{CH_2}-CH=CH-\underset{OSiEt_3}{CH_2}$ trans	135/0,5	1,4511	1678	1095	4,13 (d) J=2,5	5,71(t) J=2,5	-	-
MeCH=CH-CH_2OSiEt_3 cis	94/25	1,4361	1667	1095	4,08(m)	5,50(m)	-	
$\underset{OSiEt_3}{CH_2}-CH=CH-\underset{OSiEt_3}{CH_2}$ cis	139/1	1,4508	1674	1093	4,20(d) J=3,5	5,50(t) J=3,5	-	-
 $-CH_2OSiEt_3$	140/25	1,4653	1678	1072	3,94 (s)	5,60(m)	-	-

(*) Couplage J exprimé en cps. (s) : singulet. (d) : doublet. (t) : triplet. (m) : multiplet

(+) J_1=4,5 cps. J_3=16 cps. (°) J_3=16 cps. . J_2=4,5 cps.

TABLEAU LXVI

CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES POLYALLYLOXYSILANES: $(CH_2=CH-CH_2-O-)_nSi\Sigma'_{4-n}$ ET DES ALLYLOXYSILANES SECONDAIRES DU TYPE : $\diagdown C=C-CHR-OSiEt_3$

Composé	Eb (°C/mm Hg)	n_D^{20}	I.R. (cm^{-1})		R.M.N. ✱ : déplacements chimiques (ppm)			
			ν(C=C)	ν(C-O)	δ(SiOCH≤)	δ(C=CH)	δ(C=CH$_2$)	δ(C=C-CH$_2$R)
(Allyl-O)$_2$SiMePh	101/1,5	1,4906	1648	1072	4,24(m)	Spectre AB_2X_2		-
(Allyl-O)$_2$SiPh$_2$	147/1,5	1,5414	1646	1069	4,27(m)	Spectre AB_2X_2		-
(Allyl-O)$_3$SiMe	100/26	1,4281	1645	1087	4,23(m)	Spectre AB_2X_2		-
$CH_2=C(Me)-CH(Me)-OSiEt_3$	93/27	1,4325	1652	1091	4,20(q) J=6	-	4,65-4,84 (pics larges)	1,68 (pic large)
$CH_2=C(Me)-CH(Et)-OSiEt_3$	105/25	1,4369	1651	1069	3,95(t) J=5,5	-	4,73-4,82 (pics larges)	(pic large)
$Me_2C=CH-CH(Me)-OSiEt_3$	106/25	1,4373	1676	1079	4,48(q,d) J_1=6 J_2=8	5,14(d,m) J_2=8 J_3=1,5	-	1,60(d)1,65 (d) J_3=1,5
$CH_2=CH-CH(nPent)-OSiEt_3$	79/25	1,4183	1642	1069	3,95(q) $J_1=J_2$=5,5	Spectre AB_2X		-

✱ Couplage J exprimé en cps. (d) : doublet. (t) : triplet. (q) : quadruplet. (m) : multiplet.

TABLEAU LXVII

CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES ENOXYSILANES $CH_3-CH=CH-OSi\Sigma_3$ OBTENUS PAR ISOMERISATION

c b a

$-OSi\Sigma_3$ =	Eb (°C/mm Hg)	n_D^{20}	I.R.(cm^{-1})		R.M.N. déplacement chim.¥			couplage (cps)			
			ν(C=C)	ν(C-O)	δHa	δHb	δHc	J_{HaHb}	J_{HbHc}	J_{HaHc}	
$-OSiEt_3$	73/25	1,4328	1663	1173	6,23	4,44	1,56	6	7	1,5	cis
					6,25	4,93	1,42	12	7	1,5	trans
$-OSiEt_2Me$	57/25	1,4249	1662	1167	6,11	4,42	1,52	6	7	1,5	cis
					6,14	4,87	1,47	11,5	7	1,5	trans
$-OSiPr_2Me$	86/26	1,4335	1661	1169	6,11	4,38	1,54	6	7	1,5	cis
					6,15	4,86	1,48	12	7	1,5	trans
$-OSi(iPr)_2Me$	83/27	1,4352	1661	1173	6,09	4,34	1,56	6	7	1,5	cis
					6,12	4,83	1,50	12,5	7	1,5	trans
$-OSiMe_2Ph$	111/26	1,5093	1664	1166	6,14	4,48	1,61	6	6,5	1,5	cis
					6,20	5,04	1,40	12	6,5	1,5	trans
$-OSiMePh_2$	131/0,6				6,17	4,48	1,63	6	6,5	1,5	cis
					6,21	5,03	1,43	12	6,5	1,5	trans
$-OSiPh_3$	195/1	solide	1660	1162	6,28	4,52	1,69	6	7	1,5	cis
					6,31	5,13	1,44	12	7	1,5	trans

TABLEAU LXVIII

CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES ENOXYSILANES $R\text{-}\overset{c}{CH_2}\text{-}\overset{b}{CH}\text{=}\overset{a}{CH}\text{-}OSiEt_3$ ET DES POLYENOXYSILANES

$(\overset{c}{CH_3}\text{-}\overset{b}{CH}\text{=}\overset{a}{CH}\text{-}O\text{-})_2SiE_2$ OBTENUS PAR ISOMERISATION.

Enoxysilane	Eb (°C/mm Hg)	n_D^{20}	I.R. (cm^{-1})		R.M.N.						
						déplacement chim. ✱			couplage (cps)		
			ν(C=C)	νa(SiOC)		δHa	δHb	δHc	J_{HaHb}	J_{HbHc}	J_{HaHc}
$Et\text{-}CH\text{=}CH\text{-}OSiEt_3$	94/26	1,4360	1659	1168	cis	6,18	4,43	2,07	6	7	1,25
					trans	6,27	4,99	1,94	12	7	1,25
$Bu\text{-}CH\text{=}CH\text{-}OSiEt_3$	73/1	1,4411	1660	1168	cis	6,11	4,37	2,04	7	7	1,5
					trans	6,17	4,88	1,92	12	7	1,5
$Me_2C\text{=}CH\text{-}OSiEt_3$	88/25	1,4354	1684	1175		6,02	-	1,50 1,56	-	-	1,5
$CH_2(OSiEt_3)\text{-}CH_2\text{-}CH\text{=}CH(OSiEt_3)$	138/1	1,4492	1659	1169	cis	6,19	4,43	2,28	6	7,5	1,75
					trans	6,23	4,90	2,06	12	7,5	1,75
$(Me\text{-}CH\text{=}CHO\text{-})_2SiPh_2$	145/0,5	1,5523	1669	1156	cis	6,27	4,56	1,65	6,5	7	1,5
					trans	6,29	5,12	1,46	12	7	1,5
$(Me\text{-}CH\text{=}CHO\text{-})_2SiMePh$	101/1,5	1,5087	1660	1159	cis	6,28	4,54	1,62	6,5	7	1,75
					trans				12	7	1,75

✱ Déplacements chimiques exprimés en ppm.

RESUME

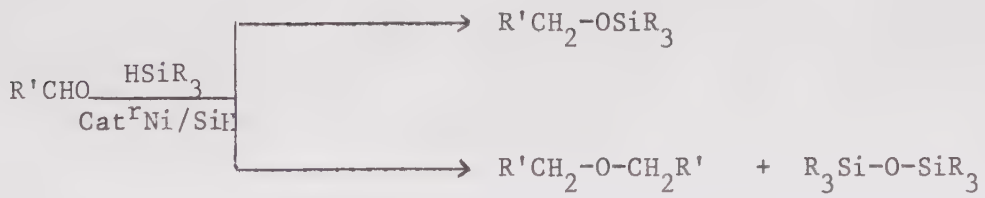
ET

CONCLUSION

Au cours de ce travail nous avons montré que l'on peut réaliser des réactions variées entre des trialkylsilanes, $HSiR_3$, et différents types d'aldéhydes en utilisant certains catalyseurs métalliques, principalement des catalyseurs à base de nickel préparés par traitement d'un sel de nickel au moyen, généralement, d'un silane ; nous avons envisagé le cas d'aldéhydes aliphatiques, aromatiques, α éthyléniques, β cétoniques, β esters, β nitriles. Etant donné la nature de certains résultats, nous avons aussi étudié l'isomérisation de divers allyloxysilanes en énoxysilanes sur des catalyseurs métalliques.

Dans un premier chapitre nous avons envisagé l'action d'hydrogénosilanes, $HSiR_3$, sur des aldéhydes aliphatiques, R'CHO, en présence de catalyseur au nickel"Ni/SiH" (obtenu par réduction du chlorure de nickel par le silane, $HSiR_3$) qui conduit, en l'absence de solvant, à la formation du composé d'addition attendu, $R'CH_2OSiR_3$, accompagné de l'éther-oxyde correspondant, $R'CH_2OCH_2R'$ et du disiloxane, R_6Si_2O.

L'étude de cette réaction a mis en évidence que ces deux derniers composés ne provenaient pas d'une dégradation thermique de l'alcoxysilane sur le catalyseur, mais correspondaient à une orientation concurrentielle de la réaction. Nous avons pu, en choisissant des conditions opératoires appropriées, orienter la réaction soit vers la formation exclusive de l'alcoxysilane, soit vers celle de l'éther-oxyde et du siloxane.

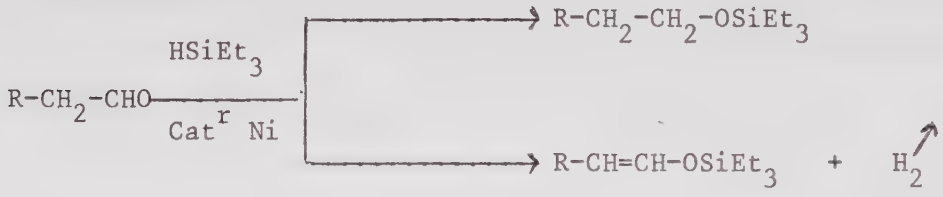


L'addition intervient seule quand il y a constamment dans le milieu réactionnel, donc à la surface du catalyseur, beaucoup de silane, $HSiR_3$, et peu d'aldéhyde ; inversement quand on opère dans des conditions telles que la surface du catalyseur soit saturée en dérivé carbonylé c'est la seconde évolution qui subsiste.

Le mécanisme de ces réactions a été discuté. Nous avons montré, en particulier, qu'au moins une partie de la seconde évolution pro-

vient, comme nous avons pu le vérifier, d'une réaction de l'aldéhyde sur l'alcoxysilane et le silane, $HSiR_3$, en présence du catalyseur "Ni/SiH" ; nous avons d'ailleurs obtenu un éther-oxyde mixte en ajoutant au mélange réactionnel aldéhyde-silane un alcoxysilane différent de celui formé par l'addition du silane sur l'aldéhyde.

Dans le chapitre II nous avons, tout d'abord,montré que lorsque la réaction des silanes, $HSiR_3$, sur les aldéhydes aliphatiques est effectuée dans un solvant aromatique tel que le benzène ou le toluène, toujours en présence de catalyseur "Ni/SiH", nous n'observons plus la formation d'éther-oxyde et de siloxane et nous obtenons le dérivé d'addition (alcoxysilane) accompagné, d'un peu de l'énoxysilane correspondant (10 à 25 %) dans le cas où l'aldéhyde considéré possède un atome d'hydrogène en α du groupe carbonyle.



Nous avons pu, ensuite, orienter la réaction vers la formation préférentielle du dérivé énoxysilicié $\rightarrow Si-O-CH=C\leftarrow$ en utilisant des catalyseurs au nickel préparés en présence de dérivés soufrés (Et_2S, PhSH, CS_2, S, ...) ou à partir de sulfure de nickel. Le catalyseur "Ni/Et_2S" mis au point (traitement, suivant certaines normes, de $NiCl_2$ par $HSiEt_3$ en présence de sulfure d'éthyle) s'est révélé le meilleur pour ce type d'évolution, et le pourcentage du dérivé non saturé dans le mélange alcoxy-énoxysilanes atteint alors 65 à 90 %.

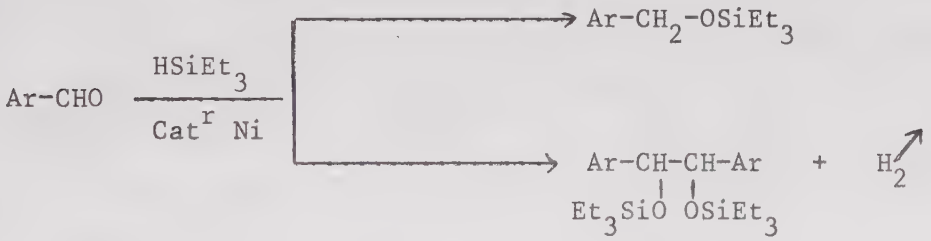
Dans le cas des aldéhydes possédant un groupe CH_2 en α du groupe carbonyle, nous avons dosé par R.M.N. les structures stéréoisomères (cis, trans) de l'énoxysilane formé qui s'est révélé constitué en majorité de forme cis (80 % pour 20 % de la forme trans).

Nous avons discuté l'ensemble des résultats obtenus et proposé une interprétation de la formation préférentielle de l'énoxysilane de structure cis à la fois thermodynamiquement la plus stable et cinétiquement

favorisée, la réaction étant ici sous contrôle cinétique.

Dans le chapitre III, nous avons, ensuite, étudié l'action de triéthylsilane sur le benzaldéhyde, en présence, tout d'abord, de catalyseur "Ni/SiH" dans diverses conditions. En particulier, quand nous avons opéré à température ambiante, nous avons observé des résultats rappelant ceux notés avec les aldéhydes aliphatiques : obtention du dérivé d'addition, C_6H_5-CH_2OSiEt_3 de l'éther-oxyde, $(C_6H_5\text{-}CH_2)_2O$ et du siloxane, Et_6Si_2O ; nous décelons, en outre, la formation d'une faible quantité de toluène provenant d'une réaction secondaire du silane sur l'éther-oxyde préalablement formé.

Lorsque la réaction du silane sur le benzaldéhyde est réalisée, en présence du catalyseur "Ni/SiH", au reflux du silane, ou encore dans un solvant tel que le benzène, nous obtenons essentiellement le produit d'addition, $C_6H_5CH_2OSiEt_3$, accompagné, cette fois, d'un pourcentage variable du produit de duplication disiloxylé de type hydrobenzoïnique.



Le dérivé disiloxylé hydrobenzoïnique s'est révélé constitué d'un mélange, en quantités pratiquement égales, des deux diastéréoisomères"érythro"et"thréo".

Nous avons pu faire évoluer la réaction dans le sens de la formation, presque exclusive du dérivé hydrobenzoïnique par utilisation de catalyseurs au nickel traités en présence de dérivés soufrés.

L'action du triéthylsilane sur le furfuraldéhyde, ainsi que sur divers aldéhydes benzoïques substitués en "ortho","méta"ou"para" par des groupements variés (Me, iPr, MeO, Cl) donne des résultats analogues à ceux obtenus avec le benzaldéhyde : l'emploi de catalyseur "Ni/SiH", dans le benzène, conduisant à la formation préférentielle du dérivé d'addition

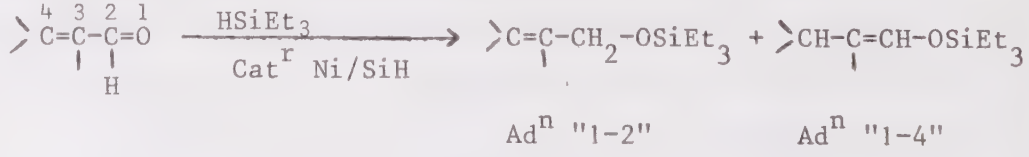
celui du catalyseur "Ni/Et_2S" amenant la formation prépondérante du produit de duplication (mélange en quantités égales des deux formes diastéréoisomères "thréo"et "érythro").

Dans la discussion nous avons montré comment l'extension de la théorie développée dans les chapitres précédents permet d'interpréter les résultats obtenus ici et en particulier la formation des dérivés de duplication.

Dans le chapitre IV, relatif à l'action des hydrogénosilanes sur les aldéhydes éthyléniques, nous avons vu que, suivant la structure de ces aldéhydes et les conditions employées, on peut observer les principales évolutions notées à propos des aldéhydes aliphatiques et aromatiques (addition, formation d'énoxysilane, duplication) avec en plus quelques comportements particuliers pour certaines des structures envisagées.

En ne retenant ici que les principaux aspects, nous noterons que nous avons particulièrement étudié le cas, riche en possibilités, des aldéhydes α éthyléniques. Selon le catalyseur au nickel utilisé, il est possible de faire prédominer soit la formation de dérivés monosiliciés soit celle de dérivés disiliciés de duplication.

Lors des réactions effectuées dans le benzène, en présence du catalyseur "Ni/SiH", nous avons observé, en série aliphatique et alicyclique, uniquement la formation de dérivés monosiliciés dûs à un compétition entre l'addition "1-2" sur le groupe carbonyle, conduisant à un dérivé de type allyloxysilane, et l'addition "1-4" qui mène à l'énoxysilane, ce dernier constituant le produit principal de la réaction (de 80 à 95 % du mélange allyloxy-énoxysilane, en série aliphatique, suivant l'aldéhyde envisagé).



Ad^n "1-2" Ad^n "1-4"

Nous avons montré que la présence des deux dérivés d'addition "1-2" et "1-4" ne pouvait pas provenir d'une isomérisation de l'un ou

l'autre mais était bien due à des additions compétitives en "1-2" et "1-4" avec prédominance de l'addition "1-4" ; une explication des résultats a été proposée.

Lorsque l'aldéhyde entrant en réaction possède un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone éthylénique situé en α du groupe carbonyle, nous avons pu constater que l'énoxysilane formé est constitué, en grande majorité, par la forme trans, ce qui semble pouvoir s'interpréter en tenant compte de données conformationnelles relatives aux aldéhydes α-éthyléniques.

Si nous opérons, par contre, en présence de catalyseur "Ni/Et_2S", l'obtention des dérivés, monosiliciés, d'addition "1-2" et "1-4" est, cette fois, nettement concurrencée par la formation de composés disiliciés de duplication, ce qui peut s'expliquer de la même façon que pour les aldéhydes aromatiques. La composition du mélange des produits de duplication est assez complexe du fait que la condensation intervient à la fois par les sommets "2" et "4".

L'action du triéthylsilane sur les aldéhydes monochlorés en α de la forme RR'CClCHO, en présence de catalyseur "Ni/SiH", se traduit par une réaction vive avec formation de triéthylchlorosilane, à côté des alcoxy- et énoxysilanes, $RR'CH-CH_2OSiEt_3$ et $RR'C=CH-OSiEt_3$, qui ne contiennent plus d'atome d'halogène.

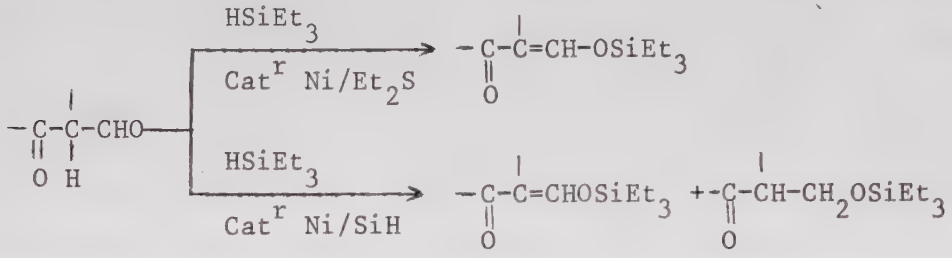
Ici encore, l'utilisation du catalyseur "Ni/Et_2S" fait augmenter le pourcentage en énoxysilane dans le mélange réactionnel, au détriment de l'alcoxysilane, sans toutefois que le rendement en énoxysilane atteigne celui obtenu, dans des conditions analogues, lors des réactions de $HSiEt_3$ sur les aldéhydes aliphatiques.

Dans le cas du chloral, la réaction avec $HSiEt_3$ réalisée en présence de catalyseur "Ni/SiH" s'effectue, par contre, lentement, et nous observons, d'abord, une addition du silane sur le groupe carbonyle conduisant à l'alcoxysilane trichloré, $Cl_3C-CH_2OSiEt_3$; ce dérivé peut ensuite subir une réduction par $HSiEt_3$ lorsque nous opérons avec un excès de silane.

Le comportement des aldéhydes β cétoniques en présence de catalyseur au nickel et d'une quantité équimolaire de triéthylsilane a de

même été étudié. En présence de catalyseur "Ni/Et_2S", il y a formation quantitative d'énoxysilane possédant encore un groupe carbonyle ; il a été montré que seule la fonction aldéhyde est responsable, dans ces conditions, de la formation du groupe énoxysilicié.

La réaction effectuée en présence de catalyseur "Ni/SiH" conduit à la formation, à côté de cet énoxysilane cétonique, d'un alcoxysilane β carbonylé



L'addition d'une deuxième molécule de $HSiEt_3$ sur l'énoxysilane cétonique obtenu, a aussi été envisagée. Avec le catalyseur "Ni/SiH", dans le benzène, nous observons la formation des produits d'addition "1-2" et "1-4" sur le système carbonylé α éthylénique ; en présence de nickel "Ni/Et_2S", nous obtenons, à côté de ces deux dérivés, des composés plus lourds de duplication (phénomène analogue à celui constaté pour les aldéhydes α éthyléniques).

Comme les aldéhydes β cétoniques, les aldéhydes β esters et β nitriles conduisent, en présence du catalyseur "Ni/Et_2S", à la formation exclusive d'énoxysilanes fonctionnels, la fonction respectée par la réaction étant ici la fonction ester ou nitrile.

Pour terminer, dans le chapitre VI, nous avons mentionné une étude (suggérée par des résultats obtenus dans le travail précédent, particulièrement au chapitre IV) sur le comportement des composés de type allyloxysilane, $>C=C-CH_2-OSi\Sigma_3$, en présence de catalyseurs métalliques, à différentes températures. Nous avons ainsi pu isomériser divers types de ces dérivés en énoxysilanes correspondants, par chauffage à 200-220°C, sur

des catalyseurs tels que "Ni/SiH", palladium sur charbon actif, hydroxyde de palladium sur charbon actif. Nous avons cependant montré, par différents exemples, que les composés allyloxylés présentant un groupe alkyle porté par l'atome de carbone lié au groupe siloxylé, $\rangle C=C-\underset{R}{C}H-OSi\Sigma_3$, ne s'isomérisent pas en énoxysilanes.

Nous avons essayé par ce travail d'apporter une contribution à l'amélioration des connaissances relatives à l'action des silanes sur les composés carbonylés. Nous avons, en particulier, mis en évidence qu'en présence de divers catalyseurs au nickel des réactions peuvent intervenir; lorsque diverses réactions peuvent se manifester de façon concurrentielle, comme cela est fréquent, il s'est avéré possible d'orienter, souvent de façon quasi exclusive, l'évolution.

B I B L I O G R A P H I E

1 - E. FRAINNET, R. CALAS, A. BAZOUIN. - Bull. Soc. chim. Fr., 1960, 1480
E. FRAINNET, C. ESCLAMADON. — C.R., 1962, 254, 1814.

2 - R. CALAS, E. FRAINNET, J.BONASTRE . - C.R., 1960, 251, 2987.

3 - R. CALAS, E. FRAINNET, A. BAZOUIN. - C.R., 1961, 252, 420.

4 - E. FRAINNET, R. CALAS, A. BERTAULT. - Bull. Soc. chim. Fr., 1963, 200.

5 - R. CALAS, E. FRAINNET, A. BAZOUIN. - C.R., 1962, 254, 2357.

6 - E. FRAINNET, A. BAZOUIN, R. CALAS. - C.R., 1963, 257, 1304.

7 - E. FRAINNET, R. CALAS, A. BERTAULT. - C.R., 1964, 258, 613.

8 - A. BERTAULT. - Thèse 3ème cycle, BORDEAUX,1962.

9 - E. FRAINNET, M. PAUL. - Bull. Soc. chim. Fr., 1966, 2138.

10 - E. FRAINNET, M. PAUL. - C.R., 1967, 265, 1185.

11 - E. FRAINNET, J. CAUSSE. - Bull. Soc. chim. Fr., 1965, 1258.
E. FRAINNET, J. CAUSSE. - C.R., 1967, 265, 49.

12 - E. FRAINNET, J. CAUSSE. - C.R., 1967, 265, 574.

13 - E. FRAINNET, M. PAUL. - Bull. Soc. chim. Fr., 1965, 1258.
E. FRAINNET, M. PAUL. - Bull. Soc. chim. Fr., 1966, 1172.

14 - M. PAUL, E. FRAINNET. - 86ème Congrès de l'A.F.A.S., BORDEAUX, Juillet 1967.
Mem. Soc. Sci. phys. nat. de BORDEAUX, Congrès A.F.A.S., 1968, p. 45.

15 - A. BYGDEN. -Siliciums als Vertreter des Kohlenstoffs organischer Verbindungen,Uppsala, 1916, p. 74.

16 - K.G. DENBIGH. - Trans. Faraday Soc., 1940, 36, 936.

17 - E.L. WARRICK. - J. amer. Chem. Soc., 1946, 68, 2455.

18 - L.H. SOMMER, F.C. WHITMORE et E.W. PIETRUSZA. - J. amer. Chem. Soc, 1947, 69, 188.

19 - E. FRAINNET, C. FRITSCH, A. BAZOUIN et C. ESCLAMADON. - Bull. Soc. chim. Fr., 1960, 1480.

20 - J.D. CITRON, J.E. LYONS, L.H. SOMMER. - J. org. Chem., 1969, 34, 638.

21 - B.N. DOLGOV, N.P. KHARITONOV et M.G. VORONKOV. - Zhur. obshch. Khim., 1954, 24, 1178.

22 - R.O. SAUER. - J. amer. Chem. Soc., 1944, 66, 1707.

23 - R. CALAS et N. DUFFAUT. - C.R., 1957, 245, 906.

24 - C. BARDOT. - Thèse de 3ème cycle, BORDEAUX, 1959.

25 - J.C. MILEO. - Thèse de 3ème cycle, BORDEAUX, 1960.

26 - R. CALAS, E. FRAINNET et J. BONASTRE. - C.R., 1960, 251, 2987.

27 - G. FRITZ. - Zeitschrift für Naturforschung, 1951, 6b, 116.

28 - H. GILMAN et D. WITTENBERG. - J. org. Chem., 1958, 23, 501.

29 - R. CALAS, N. DUFFAUT, M.F. MESNARD. - Revue Française des Corps Gras, 1959, 6, 85.

30 - E. LUKEVICS. - Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis, Khim. Ser., 1963, 1,111.

31 - I.I. LAPKIN, T.N. POVARNITSYNA et G. Ya. ANVAROVA. - Zhur. obshch. Khim., 1965, 35, 1835.

32 - I.I. LAPKIN, T.N. POVARNITSYNA. - Zhur.obshch. Khim., 1968, 38, 643.

33 - D.N. KURSANOV, Z.N. PARNES et N.M. LOIM. - Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Khim., 1966, 1289.

34 - V.F. MIRONOV et N.G. MAKSIMOVA. - Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Khim., 1964, 394.

35 - J. BONASTRE, E. FRAINNET, R. CALAS. - Bull. Soc. chim. Fr., 1962, 1533.

36 - E. FRAINNET, R. CALAS, J. DUNOGUES et W. BOLCHERT. - Brevet Français n° 960.071, 13 janvier 1964.

37 - E. BROUSSE. - Thèse 3ème cycle, BORDEAUX, 1964.

38 - V. MARTEL-SIEGFRIED. - Thèse 3ème cycle, BORDEAUX,1967.

39 - E. FRAINNET, R. CALAS, V. MARTEL-SIEGFRIED, F. MOULINES et E. BROUSSE. - 3ème"Symposium International de Chimie Organométallique",Munich, 28 Août-1 Sept. 1967, 360.

40 - M. PAUL. - Communication privée.

41 - G.H. BARNES Jr. et N.E. DAUGHENBAUCH. - J. org. Chem., 1966, 31, 885.

42 - I.I. LAPKIN, T.N. POVARNITSYNA et L.A. KOSTAREVA. - Zhur.obshch. Khim., 1968, 38, 1578.

43 - N.F. ORLOV et B.N. DOLGOV. - Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R., 1959, 125, 817.

44 - A. MARCHAND, J. VALADE, M.T. FOREL, M.L. JOSIEN et R. CALAS. - J. chim. phys., 1962, 59, 1142.

45 - A.L. SMITH. - Spectrochim. Acta., 1960, 16, 87.

46 - C.R. KRUEGER et E.G. ROCHOW. - Angew. Chem., 1963, 75, 793.

47 - C.R. KRUEGER et E.G. ROCHOW. - J. organometal. Chem., 1964, 1, 476.

48 - J.I. BAUKOV, G.S. BURLACHENKO et I.F. LUTSENKO. - J. organometal. Chem., 1965, 3, 478.

49 - A. SITZKI et K. RÜHLMAN .— Z. Chem., 1968, 11, 427.

- L. BIRKOFER et H. DICKOPP. - IIème "Symposium International sur la chimie des composés organiques du Silicium",BORDEAUX,1968, p 19.

50 - R. BOURHIS et E. FRAINNET. - Bull. Soc. chim. Fr., 1967, 3552.

51 - G. STORK et P.F. HUDRLICK. - J. amer. Chem. Soc., 1968, 90, 4462.

52 - H.O. HOUSE, L.J. CZUBA, M. GALL et H.D. OLMSTEAD. - J. org. Chem., 1969, 34, 2324.

53 - Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Brevet Français n° 1.436.568, 12 octobre 1964, additif n° 98.358, 29 juin, 1965.

54 - E. FRAINNET et R. BOURHIS. - Bull. Soc. chim. Fr., 1965, 574.

55 - N.E. GLOUCHKOVA et N.P. KHARITONOV. - Izv. Akad. S.S.S.R. Ser. Khim., 1967, 88.

56 - E. FRAINNET. -"IIème Symposium Int. sur la Chimie des composés organiques du Silicium",I.U.P.A.C. 1969, 19, 498.

57 - J. CAUSSÉ. - Thèse, Doctorat d'Etat, Bordeaux, 1969.

58 - R. CALAS, A. MARCHAND, E. FRAINNET et P. GERVAL. - Bull. Soc. chim. Fr., 1968, 2478.

59 - J. MENDELSOHN , A. MARCHAND et J. VALADE. - J. organometal. Chem., 1966, 6, 25.

60 - A. MARCHAND et J. VALADE. - J. organometal. Chem., 1968, 12, 305.

61 - M. LEBEDEFF . - Thèse Docteur Ingénieur, Bordeaux 1969, p. 69.

62 - L.H. SOMMER(DOW Corning Corps).--Brevet U.S.2,831,011, Apr. 15, 1958.

63 - J.D. CITRON. - J. org. Chem., 1969, 34, 638.

64 - A.D. PETROV et S.I. SADIKH-SADE. - Bull. Soc. chim. Fr., 1960, 1932.

65 - S.I. SADIKH-SADE et A.D. PETROV. - Zhur. obshch. Khim., 1959, 29, 3194.

66 - R.H. KRIEBLE et C.A.BURKHARD. - J. amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2689.

67 - J. CHUCHE, G. DANA et M.R. MONOT. - Bull. Soc. chim. Fr.,1967, 3300.

68 - H. KUNH, K. REBEL, Ber. chem. — 1927, 60, 2390.

69 - H. WREN et J.C. STILL. - J. chem. Soc., 1913, 103, 1770.

70 - A. MARCHAND, M.T. FOREL, F. METRAS et J. VALADE. - J. chim. phys., 1964, 343.

71 - J. SATGÉ et M. LESBRE. - Bull. Soc. chim. Fr., 1962, 703.

72 - M. MASSOL. - Thèse, Doctorat d'Etat, TOULOUSE, 1967.

73 - J. SATGÉ, M. MASSOL et M. LESBRE. - J. organométal. Chem.,1966, 5, 241.

74 - G. MANUEL et P. MAZEROLLES. - Bull. Soc. chim. Fr., 1966, 2715.

75 - J. SATGÉ et P. RIVIERE. - J. organométal. Chem., 1969, 16, 71.

76 - M. PEREYRE et J. VALADE. - C.R.,1964, 258, 4785.

77 - M. PEREYRE et J. VALADE. - Bull. Soc. chim. Fr., 1967, 1928.

78 - A.J. LEUSINK et J.G. NOLTES. - Tetrahedron Letters,1966, 20, 2221.

79 - G.C. BOND. -"Catalysis by Metals," Academic Press, London,1962, 252.

80 - A.J. HUBERT et H. REIMLINGER. - Synthesis, 1969, 97.

81 - M. PESEZ et P. POIRIER. -"Méthodes et Réactions de l'Analyse Organique," Masson et Cie, 1952, 126.

82 - M. PESEZ et P. POIRIER. - "Méthodes et Réactions de l'analyse organique", Masson et Cie.,1952, 81.

83 - W. SWIETOSLAWSKI. - Bull. Soc. chim. Fr., 1931, 49, 1563.

84 - E. FRAINNET et J. CAUSSE. - Bull. Soc. chim. Fr.,1968.

85 - P. CHUIT et Coll. - Helv., 1929 , 1083.

86 - M. HAUSERMANN. - Helv., 1951, 34, 1211.

87 -"SYNTHESES ORGANIQUES," Vol. Collect. II, MASSON et Cie, 1949, 213.

88 - L. BOUVEAULT et R. LOCQUIN. - Bull. Soc. chim. Fr.,1906, 35, 646.

89 - M. TANABE et B. BIGLEY. - J. amer. Chem. Soc., 1961, 83, 756.

90 - W.G. YOUNG, L.LEVANAS et Z. JASAITIS. - J. amer. Chem. Soc., 1936, 58, 2274.

91 - C. GLACET. - Ann.,1947, 12, 324.

92 - D. KLAMANN et W. LACHE. - Brennstoff Chemie, 1964, 45, 33.

93 - M. BORSIER et R. SETTON. - C.R., 1969, 268, 2022.

94 - E. FRAINNET et M. PAUL. - C.R., 1967, 265, 1185.

95 - C.L. STEVENS et Coll. - J. amer. Chem. Soc., 1954, 76, 2695.

96 - A. KIRRMANN, L. DUHAMEL et P. DUHAMEL. - Bull. Soc. chim. Fr., 1966,1732.

97 - C. AINSWORTH. -"Org. Synth.," Coll. Vol. IV, 1963, 536.

98 - W.S.JOHNSON et W.E. SHELBERG. - J. amer. Chem. Soc., 1945, 67, 1745.

99 - J. BOILEAU. - Bull. Soc. chim. Fr., 1954, 21, 761.

100 - F. COUTURIER et G. VIGNON. - C.R., 1905, 140, 1696.

101 - M. ROCH. - C.R., 1945, 220, 322.

102 - M. LAMANT et M. LEMOINE. - Bull. Soc. Chim. Fr., 1961, 1144.

103 - L. CLAISEN. - Ann., 1897, 297, 1.

104 - E. GREGOIRE de BELLEMONT. - Bull. Soc. Chim. Fr., 1901, 25(3), 20 et 36.

105 - H. ITATANI et J.C. BAILAR. - J. amer. Chem. Soc., 1967, 44, 147.

106 - C.C. PRICE et W.H. SNYDER. - J. amer. Chem. Soc., 1961, 83,1773.

107 - T.J. PROSSER. - J. amer. Chem. Soc., 1961, 83, 1701.

108 - C.D. BROADDUS. - J. amer. Chem. Soc., 1965, 87, 3706.

109 - I. ELPHIMOFF-FELKIN et J. HUET. - C.R. 1969, 268, 2210.

110 - G. STORK et P.F. HUDRLICK. - J. amer. Chem. Soc., 1968, 90, 4462.

111 - H.O. HOUSE, L.J. CZUBA, M. GALL et H.D. OLMSREAD. - J. org. Chem., 1969, 34, 2324.

112 - P. SALOMAA et P. NISSI. - Acta. chem. Scand., 1967, 21, 1386.

113 - G.J. KARABATSOS et N. HSI. - J. amer. Chem. Soc., 1965, 87, 2864.

114 - G.H. TWIGG. - Proc. Roy. Soc. (London) (A) 1941, 178, 106.

115 - L. HORNER et I. GROYMANN. - Liebigs Ann. Chem., 1963, 670, 1.

116 - A.J. HUBERT et H. REIMLINGER. - Synthesis, 1970, 405.

117 - L.S. BARTELL, B.L. CARROLL et J.P. GUILLORY. - Tetrahedron Letters, 1964, 13, 705.

118 - S.S. BUTCHER, E.B. WILSON Jr. - J. chem. Phys., 1957, 26, 1695.

119 - L. ALLINGER et Coll. - J. amer. Chem. Soc.,1969, 91, 337.

120 - M.P. DOYLE, D.S. DE BRUYNE, D.A. KOIISTA. - J. amer. Chem. Soc., 1972, 94, 3659.

121 - J.L. SPEIER, D.E. HOOK (Dow Corning Corp.- Brevet U.S., 2823218 (1958). J.L. SPEIER, J.A. WEBSTER, G.H. BARNES. - J. amer. Chem. Soc., 1957, 79, 974.

122 - A. J. BOWLES, W.O. GEORGE, W.F. MADDAMS. - J. chem. Soc. (B) ; 1969, 810.

123 - J.L. SAAM, J.L. SPEIER. - J. amer. Chem. Soc., 1961, 83, 1351.

124 - B.N. DOLGOV, N.P. KHARITONOV et M.G. VORONKOV. - Zhur. obshch. Khim., 1954, 24, 1178.

125 - A.D. PETROV, L.L. SHCHUKOVSKAYA, Yu. P. EGOROV. - Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R., 1953, 93, 293.

126 - F.C. WHITMORE et Coll. - J. amer. Chem. Soc., 1946, 68, 475.

127 - H.H. REYNOLS, L.A. BIGELOW, C.A. KRAUX. - J. amer. Chem. Soc., 1929, 51, 3067.

128 - R.A. BENKESER, R.G. SEVERSON. - J amer. Chem. Soc., 1951, 73, 1424.

129 - F.P. PRICE. - J. amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2600.

130 - M.G. VORONKOV, V.P.DAVYDOVA, A.N. LAZAREV. - Zhur. obshch. Khim., 1958, 28, 2122.

131 - O.W. STEWARD, O.R. PIERCE. - J. amer. Chem. Soc., 1961, 83, 1916.

132 - B.N. DOLGOV, Yu.I. KHUDOBIN et N.P.KHARITONOV. - Izvestiya Akad. Nauk. S.S.S.R., otdelenic khimicheskikh Nauk., 1959, 1238.

133 - V.F. MIRONOV, A.D. PETROV. - Izvestiya Akad. Nauk. S.S.S.R., otdelenic khimicheskikh Nauk., 1957, 383.

134 - H. GILMAN, G.D. LICHTENWALTER, D.WITTENBER . - J. amer. Chem. Soc., 1959, 81, 5320.

135 - R.A. BENKESER, D.J. FOSTER. - J. amer. Chem. Soc., 1952, 74, 5314.

136 - J.L. SPEIER, J.A. WEBSTER et G.H. BARNES. - J. amer. Chem. Soc., 1957, 79, 974.

137 - V.V. KORSHAK, A.M. POLYAKOVA, V.M. VDOVIN, V.F. MIRONOV, A.D. PETROV. - Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R., 1959, 128, 960.

138 - E.W. GARBISCH Jr. - J. amer. Chem. Soc., 1963, 85, 1696.
E.W. GARBISCH Jr. - J. amer. Chem. Soc., 1965, 87, 505.

139 - S. FORSEN, M. NILSSON.- Arkiv. Kem., 1962, 19, 569.
S. FORSEN, M. NILSSON.- Arkiv. Kem., 1963, 20, 41.

140 - D.V.C. AWANG. - Can. J. Chem., 1971, 49, 2672.

141 - J.J. HOWE, T.J. PINNAVAIA . - J. amer. Chem. Soc., 1969, 91, 5378.

142 - T.J. PINNAVAIA, W.T. COLLINS, J.J. HOWE. - J. amer. Chem. Soc., 1970, 92, 4544.

143 - A.J. CHALK, J.F. HARROD. - J. amer. Chem. Soc., 1965, 87, 16.
L. SOMMER,J.E. LYONS.-J. amer. Chem. Soc., 1967, 89, 1519.

144 - E.W. BENNET, P.J. ORENSKI. - J. organométal. Chem., 1971, 28, 137.
L.H. SOMMER, J.E. LYONS, H. FUJIMOTO. - J. amer. Chem. Soc., 1969, 91, 7051.

145 - L.D. NASIAK, H.W. POST. - J. organométal. Chem., 1970, 23, 91.

146 - D. CORNET, F.G. GAULT. - Bull. Soc. chim. Fr., 1966, 2477.
D. CORNET. - Thèse de Doctorat d'Etat, CAEN, 1964.
E. ESCHINAZI. - Bull. Soc. chim. Fr., 1952, 967.

147 - BEILSTEIN 1, II, 396 ; 1, II, 411 ; 1, II, 438 ; 1, II, 419.

148 - BEILSTEIN 6, 1039 ; 6, II, 1006.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION..... 3
Abréviations employées..... 9

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUES D'IDENTIFICATION

A - Dosage des éléments..... 15
B - Caractéristiques Physicochimiques..... 15
1°) Réfraction Moléculaire..... 15
2°) Masse moléculaire..... 16
3°) Chromatographie en phase gazeuse..... 16
4°) Spectrographie infrarouge..... 17
5°) Spectrographie R.M.N..... 18

CHAPITRE II

MATIERES PREMIERES

A - Silanes de la forme $HSiR_3$ et $HSiR_2R'$ 22
1°) Triéthylsilane..... 22
2°) Tripropyl-, tributyl- et triphénylsilane..... 22
3°) Autres silanes..... 23
B - Monohalogénosilanes..... 23
C - Alcoxytrialkylsilanes..... 24
D - Enoxysilanes..... 25

Pages

CHAPITRE III

PREPARATIONS DES DIFFERENTS CATALYSEURS

A - Catalyseur au nickel "Ni/SiH"..... 27
B - Catalyseur au nickel "Ni/Si-Si"..... 28
C - Catalyseur au nickel "Ni/Et_2S"..... 29
D - Catalyseur au nickel "Ni/CS_2", "Ni/PhSH" et "Ni/S"..... 30
E - Catalyseur au nickel "Ni/NiS"..... 30

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

ACTION DES TRIALKYLSILANES SUR LES ALDEHYDES ALIPHATIQUES, CATALYSEE PAR "Ni/SiH", EN L'ABSENCE DE SOLVANT.

I - Rappels bibliographiques..... 37
II - Action de $HSiR_3$ sur les cétones en présence de"Ni/SiH"... 39
III - Action de $HSiR_3$ sur les aldéhydes aliphatiques en présence de"Ni/SiH"..... 41
A - Données expérimentales générales..... 42
B - Etude de l'influence de différentes conditions expérimentales..... 44
1°) Influence de la température..... 45
2°) Influence du sens de l'addition..... 47
3°) Influence des quantités de réactifs mis en jeu..... 49
C - Résultats relatifs à divers aldéhydes..... 50
IV - DISCUSSION..... 54

Pages

PARTIE EXPERIMENTALE

I - Modes opératoires..... 63
1°) A chaud..... 63
2°) A température ambiante..... 64
II - Caractéristiques physicochimiques des alcoxysilanes obtenus lors de ces réactions..... 65
III - Dérivés de référence..... 70
IV - Mise en évidence de l'intervention de l'alcoxysilane dans la réaction..... 70
a) Réaction de iPrCHO sur $HSiEt_3$ en présence de $iBuOSiEt_3$..... 70
b) Réaction de iPrCHO sur $HSiEt_3$ en présence de $EtOSiEt_3$..... 72

CHAPITRE II

REACTIONS DES TRIALKYLHYDROGENOSILANES SUR LES ALDEHYDES ALIPHATIQUES, SOIT EN PRESENCE DE "Ni/SiH" DANS UN SOLVANT, SOIT EN PRESENCE D'AUTRES CATALYSEURS

I - Réaction du triéthylsilane sur l'isobutanal, effectuée en présence de solvant et de catalyseur "Ni/SiH"..... 77
II - Réaction du triéthylsilane sur d'autres aldéhydes en présence de benzène et de catalyseur "Ni/SiH"..... 79
III - Réactions effectuées dans le benzène, en présence de nickel "Ni/SiH", en atmosphère d'hydrogène..... 81
IV - Rôle catalytique de "Ni/SiH" dans les réactions d'hydrogénation des doubles liaisons éthyléniques..... 81
V - Réactions effectuées en présence de divers autres catalyseurs au nickel..... 84

Pages

1°) Catalyseurs "Ni/Si-Si"..... 84
2°) Catalyseurs au nickel "empoisonnés" par des dérivés sulfurés..... 85
VI - Etude de l'influence de la quantité de dérivé sulfuré, mise en jeu pour la préparation du catalyseur, sur l'évolution de la réaction..... 87
VII - Action des trialkylsilanes sur divers autres aldéhydes en présence du catalyseur "Ni/Et_2S"..... 90
VIII - Discussion..... 93
Formation de l'alcoxysilane..... 95
Formation de l'énoxysilane..... 95

PARTIE EXPERIMENTALE

I - Action du triéthylsilane sur les aldéhydes, dans le cyclohexane ou dans l'hexane, en présence de "Ni/SiH"..... 101
II - Action du triéthylsilane sur les aldéhydes aliphatiques, dans le benzène, en présence de"Ni/SiH"..... 102
III - Action du triéthylsilane sur les aldéhydes aliphatiques, en atmosphère d'hydrogène - Catalyseur "Ni/SiH"..... 104
IV - Hydrogénation de composés éthyléniques sur catalyseur "Ni/SiH"..... 105
V - Action du triéthylsilane sur l'isobutanal en présence d'autres catalyseurs au nickel..... 107
1°) Catalyseur "Ni/Si-Si"..... 107
2°) Catalyseurs au nickel obtenus par traitement en présence ou à partir de dérivés soufrés..... 107
VI - Action du triéthylsilane sur divers aldéhydes en présence de catalyseur au nickel "Ni/Et_2S"..... 109
VII - Caractéristiques physicochimiques des énoxysilanes obtenus : recoupement de structure..... 109

Pages

CHAPITRE III

REACTIONS DES TRIALKYLSILANES AVEC LES ALDEHYDES AROMATIQUES EN PRESENCE DE CATALYSEURS AU NICKEL

I - Action du triéthylsilane sur le benzaldéhyde en présence de catalyseur "Ni/SiH", sans solvant..... 118

A - Réactions à température ambiante..... 118

1°) Quantités équimolaires de réactifs..... 119

2°) Aldéhyde utilisé en large excès..... 119

B - Réactions à chaud..... 119

1°) Température du bain : 150-160°C..... 119

2°) Température du bain : 130°C..... 121

II - Action du triéthylsilane sur le benzaldéhyde en présence de benzène et de catalyseur "Ni/SiH"..... 124

III - Action du triéthylsilane sur divers aldéhydes aromatiques en présence de benzène et de catalyseur "Ni/SiH"..... 125

- Cas des méthoxy- et chlorobenzaldéhydes..... 127

- Action du triéthylsilane sur des éthers-oxydes..... 128

- Action des silanes sur les composés halogénés 128

IV - Action du triéthylsilane sur le benzaldéhyde en présence de "Ni/Et_2S"..... 130

V - Action du triéthylsilane sur divers autres aldéhydes aromatiques, en présence de catalyseur "Ni/Et_2S"..... 138

VI - Discussion..... 140

PARTIE EXPERIMENTALE

I - Action du triéthylsilane sur le benzaldéhyde, en présence de "Ni/SiH" sans solvant..... 147

Pages

II - Action du triéthylsilane sur les aldéhydes aromatiques, en présence de benzène et de catalyseur "Ni/SiH"..... 147
III - Action du triéthylsilane sur les aldéhydes aromatiques tiques, en présence de catalyseur "Ni/Et_2S"..... 147
IV - Caractéristiques physico-chimiques des dérivés obtenus lors de ces réactions..... 148
V - Dérivés de référence..... 155
VI - Dosage des formes diastéréoisomères dans les différents composés hydrobenzoïniques obtenus..... 156

CHAPITRE IV

ACTION D'HYDROGENOSILANES SUR DIVERS ALDEHYDES ETHYLENIQUES EN PRESENCE DE CATALYSEUR AU NICKEL

I - Action du triéthylsilane sur des aldéhydes possédant une double liaison éthylénique isolée dans la chaîne..... 165
- Undécène-9 al..... 165
- Undécène-10 al..... 166
II - Action du triéthylsilane sur des aldéhydes α éthyléniques, en présence de catalyseur "Ni/SiH"..... 167
1°) Crotonaldéhyde..... 167
2°) Hexène-2, éthyl-2 hexène-2 al, citral..... 169
3°) Propanal, Isobuténal..... 171
4°) Cinnamaldéhyde..... 171
III - Action du triéthylsilane sur les aldéhydes α éthyléniques en présence de palladium. Comparaison avec d'autres résultats 173
IV - Action du triéthylsilane sur le crotonaldéhyde, en présence de catalyseur "Ni/Et_2S"..... 176
1°) Etude de la fraction légère..... 176
2°) Etude de la fraction lourde..... 177
V - Action du triéthylsilane sur divers autres aldéhydes α éthyléniques en présence de catalyseur"Ni/Et_2S"..... 180

Pages

VI - Action du triéthylsilane sur des cyclohexène-carbaldéhydes, en présence de catalyseur au nickel..... 182
1°) Cyclohexène-3 yl méthanal..... 182
2°) Cyclohexène-1 yl méthanal..... 183
VII - Discussion.....

PARTIE EXPERIMENTALE

I - Action du triéthylsilane sur des aldéhydes possédant une double liaison éthylénique isolée dans la chaîne..... 199
II - Action du triéthylsilane sur le crotonaldéhyde, en présence de catalyseur "Ni/SiH", dans le benzène..... 202
III - Action du triéthylsilane sur d'autres aldéhydes α éthyléniques, en présence de catalyseur "Ni/SiH", dans le benzène 203
1°) Hexène-2 al, éthyl-2 hexène-2 al, citral. 203
2°) Propénal, Isobuténal..... 203
3°) Cinnamaldéhyde..... 203
IV - Action du triéthylsilane sur les aldéhydes α éthyléniques, en présence de charbon palladié..... 205
V - Action du triéthylsilane sur le crotonaldéhyde, en présence de catalyseur "Ni/Et_2S"..... 205
1°) Fraction légère..... 205
2°) Fraction lourde..... 208
- Hydrogénation catalytique, sur "Ni/SiH", des composés constituant la fraction lourde..... 208
- Préparation des dérivés disiloxylés.... 211
VI - Action du triéthylsilane sur divers aldéhydes α éthyléniques en présence de catalyseur "Ni/Et_2S"..... 212
VII - Dérivés de référence : synthèse et caractéristiques... 214
1°) Enoxytriéthylsilanes..... 214
2°) Allyloxytriéthylsilanes..... 215

Pages

VIII - Action du triéthylsilane sur les cyclohexène-3 yl méthanal et cyclohexène-1 yl méthanal, en présence de catalyseurs au nickel..... 215

CHAPITRE V

ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR DIVERS ALDEHYDES FONCTIONNELS, EN PRESENCE DE CATALYSEUR AU NICKEL

I - Action du triéthylsilane sur les aldéhyde α chlorés..... 223
A - Trichloroéthanal (chloral anhydre: Cl_3C-CHO)..... 225
B - Méthyl-2 chloro-2 propanal : $Me_2CClCHO$..... 226
- Catalyseur"Ni/SiH"..... 226
- Catalyseur "Ni/Et_2S"..... 228
C - Phényl-2 chloro-2 propanal, Me-CPh(Cl)-CHO), diphénylchloroéthanal, (Ph_2CCl-CHO)..... 228
D - Discussion..... 228
II - Action du triéthylsilane sur des aldéhydes β fonctionnels 231
A - Aldéhydes β cétoniques..... 231
1°) Quantités équimolaires de réactifs..... 231
a) Catalyseur"Ni/Et_2S"..... 231
b) Catalyseur "Ni/SiH"..... 232
2°) Action d'une nouvelle molécule de silane sur les énoxysilanes cétoniques obtenus précédemment..... 234
a) Catalyseur "Ni/SiH"..... 235
b) Catalyseur "Ni/Et_2S"..... 235
B - Aldéhydes β esters et β nitriles..... 238
C - Discussion..... 238

Pages

PARTIE EXPERIMENTALE

I - Action de $HSiEt_3$ sur les aldéhydes α chlorés 243
1°) Chloral..... 243
2°) Méthyl-2 chloro-2 propanal, phényl-2 chloro-2 propanal, diphénylchloroéthanal.. 244
II - Action de $HSiEt_3$ sur les aldéhydes β fonctionnels (cétone, ester ou nitrile)..... 247
1°) Réactions entre quantités équimolaires de réactifs..... 248
2°) Action d'une seconde molécule de triéthylsilane sur les énoxysilanes cétoniques obtenus précédemment..... 248
a) Catalyseur "Ni/SiH"..... 248
b) Catalyseur "Ni/Et_2S"..... 257

CHAPITRE VI

ISOMERISATION D'ALLYLOXYSILANES EN ENOXYSILANES SUR CATALYSEURS METALLIQUES

I - Isomérisation de l'allyloxytriéthylsilane sur catalyseur "Ni/SiH"..... 262
II - Isomérisation de dérivés du type allyloxysilane sur palladium..... 263
1°) allyloxytriéthylsilane..... 263
2°) Autres allyloxysilanes :
$CH_2=CH-CH-OSi\varepsilon_x\varepsilon'_{3-x}$ (ε, ε'=R ou Ph_2)..... 263
3°) Polyallyloxysilanes :
$(CH_2=CH-CH_2-O-)_n SiR_{4-n}$..... 264
4°) Autres dérivés de type :
$R'-\overset{R''}{\underset{|}{C}}-\overset{R'''}{\underset{|}{C}}-CH_2-OSi\Sigma_3$..... 265

Pages

5°) Dérivés allyloxysiliciés de type

$>C=C(R)-CH-OSi\varepsilon_3$ 266

III - Essai d'isomérisation d'éthers allyliques non siliciés sur palladium 266

IV - Isomérisation de divers composés allyloxysiliciés en présence d'autres catalyseurs 267

V - Conclusion 268

PARTIE EXPERIMENTALE

I - Synthèse de dérivés allyloxysiliciés 270

II - Isomérisation : mode opératoire et résultats 270

RESUME ET CONCLUSION 279

BIBLIOGRAPHIE 289

TABLE DES MATIERES 299

Lu et Approuvé

Talence, le

Le Président de l'Université

J.M. AUBY